

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. set on ss 1 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Sodium silicate builder useful in washing agent and detergent - comprising fragmented, X-ray amorphous, over-dried material, with specified ratio of sodium to silicon

Patent Number : DE4400024

International patents classification : C01B-033/32 C11D-003/38 C11D-001/83 C11D-003/08 C11D-014/02 C11D-017/00

• Abstract :

DE4400024 A Sodium silicate (I) is claimed. (I) has a Na₂O/SiO₂ molar ratio of 1.3-4 and is in the form of a finely-divided solid with fragmented structure to minimise encrustation when used as builder in washing agents and detergents. (I) is in the form of x-ray amorphous, over-dried material (prim. dried material) with a water content below 15 wt.% and a bulk density of at most 0.5 g/cc. It is produced by drying an aq. Na silicate prep. with a hot gas phase and/or by tempering spray-dried Na silicate with a water content of at least 15 wt.% at 120-450 deg. C and, if necessary, applying force, at the same time or later, to produce the fragmented structure.

Also claimed are solid washing agent and detergent compsns. with bulk densities of at least 0.7 g/cc, which contain (I) as builder.

USE - (I) is used as multifunctional builder and free-flowing ancillary and active material in solid washing agents and detergents, and in concentrates for preparing these.

ADVANTAGE - (I) produce and enhance the prim. and sec. washing and cleaning power (reduce encrustation). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4400024 A1 19950706 DW1995-33 C01B-033/32 12p * AP: 1994DE-4400024 19940103
WO9518766 A2 19950713 DW1995-33 C01B-033/32 Ger 35p
AP: 1994WO-EP04322 19941227 DSNW: AU BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KR KZ LV NO NZ PL RO RU SK UA US VN
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
AU9514151 A 19950801 DW1995-46 C01B-033/32 FD: Based on WO9518766 AP: 1995AU-0014151 19941227
WO9518766 A3 19950727 DW1996-19 C01B-033/32 AP: 1994WO-EP04322 19941227
EP-738237 A1 19961023 DW1996-47 C01B-033/32 Ger FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL HUT074265 T 19961128 DW1997-12 C01B-033/32 FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996HU-0001816 19941227
JP09507205 W 19970722 DW1997-39 C01B-033/32 33p FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995JP-0518301 19941227
KR97700142 A 19970108 DW1998-01 C01B-033/32 FD: Based on WO9513766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996KR-0703600 19960703
CN1135203 A 19961106 DW1998-03 C01B-033/32 AP: 1994CN-0194194 19941227

US5780420 A 19980714 DW1998-35 C11D-003/38 FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996US-0666309 19960805

EP-738237 B1 19990317 DW1999-15 C01B-033/32 Ger FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL DE59407977 G 19990422 DW1999-22 C01B-033/32 FD: Based on EP-738237; Based on WO9518766 AP: 1994DE-5007977 19941227; 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227

ES2128706 T3 19990516 DW1999-26 C01B-033/32 FD: Based on EP-738237 AP: 1995EP-0905597 19941227
RU2143998 C1 20000110 DW2000-48 C01B-033/32 FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996RU-0116147 19941227

HU-219683 B 20010628 DW2001-43 C01B-033/32 FD: Previous Publ. HU--74265; Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996HU-0001816 19941227

Priority n° : 1994DE-4400024 19940103

Covered countries : 39

Publications count : 15

Cited patents : EP-425427 (Cat. A); EP-444415 (Cat. A); FR2157943 (Cat. A); US3912649 (Cat. A); US3918921 (Cat. A); US4011302 (Cat. A)

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

(HENK) HENKEL KG

Inventor(s) : BAUER V; BREUER W; DOLHAINE H; JACOBS J; KOTTWITZ B; POETHKOW J; SEITER W; STEVERMANN B; UPADEK H

Accession N° : 1995-247054 [33]
Sec. Acc. n° CPI : C1995-113425

Manual code : CPI: D11-B03 D11-B11
E31-P05C
Derwent Classes : D25 E34

Basic update code :1995-33
Equiv. update code :1995-33; 1995-46;
1996-19; 1997-39; 1998-01; 1998-03; 1998-
35; 1999-15; 1999-22; 1999-26; 2000-48;
2001-43

Others :
UE4

2001-08



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 44 00 024.3
22 Anmeldetag: 3. 1. 94
43 Offenlegungstag: 6. 7. 95

DE 44 00 024 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Breuer, Wolfgang, Dr., 41352 Korschenbroich, DE;
Bauer, Volker, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Poethkow,
Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Kottwitz, Beatrix, Dr.,
40593 Düsseldorf, DE; Jacobs, Jochen, Dr., 42349
Wuppertal, DE; Dolhaine, Hans, Dr., 40589
Düsseldorf, DE

54 Silikatische Builder und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Mehrstoffgemische für den Einsatz auf diesem Sachgebiet

57 Beschrieben werden Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Wertstoffe kennzeichnen sich dadurch, daß sie als röntgenamorphes übergetrocknetes Gut (primäres Trocknungsgut) mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$ vorliegen, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C , erforderlichenfalls bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur, hergestellt worden ist.

Die Erfindung umfaßt weiterhin Mehrstoffgemische aus dem Gebiet der festen Wasch- und Reinigungsmittel, beziehungsweise für dieses Anwendungsgebiet geeigneter Mehrstoffcompounds, die durch die Mitverwendung der zuvor definierten Natriumsilikate gekennzeichnet sind.

DE 44 00 024 A 1

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft das Gebiet der Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel. Betroffen ist dabei insbesondere der Bereich solcher Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien, die erfindungsgemäße Lehre ist aber nicht darauf eingeschränkt.

Arbeitsmittel der angegebenen Art und dabei insbesondere entsprechende Feststoffkonzentrate enthalten zusammen mit den waschaktiven Tensidverbindungen die sogenannten Builder beziehungsweise Buildersysteme als Hauptkomponenten neben weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen. Die Builder oder Buildersysteme erfüllen in Wasch- und Reinigungsmitteln eine Vielzahl von Aufgaben, die sich mit der ständigen Veränderung der Zusammensetzung, der Angebotsform und der Herstellung von Waschmitteln in den letzten Jahren und Jahrzehnten ebenfalls beträchtlich ändern. Moderne Waschmittel enthalten heute ca. 20 bis 50 Gew.-% Buildersubstanzen. Diese gehören damit zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Wegen der hier angedeuteten Vielfalt und Evolution der Waschmittelsysteme sind die Aufgaben der Builder vielgestaltig und weder vollständig noch quantitativ definiert. Die Hauptanforderungen sind jedoch gut beschrieben. Zu nennen sind hier vor allem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispargierung. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Staubproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich üblicherweise mit nur einer Builderkomponente allein nicht erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen wird.

Aus ökologischen Gründen — verwiesen sei auf die Stichworte der Gewässereutrophierung oder die Remobilisierung von Schwermetallen — sind heute Phosphor und/oder Stickstoff enthaltende Builder beziehungsweise Buildersysteme als Waschmittelkomponenten in die Kritik geraten. In großem Umfange hat sich heute insbesondere in Textilwaschmittelformulierungen das dreidimensional vernetzte, wasserunlösliche Natriumalumosilikat Zeolith NaA durchgesetzt. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird hier allerdings die Mitverwendung sogenannter Co-Builder nötig, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure gemeinsam mit Soda zu diesem Zweck eingesetzt. Zusätzlich werden häufig Komplexbildner mitverwendet.

In neuerer Zeit werden auch rein silikatische Systeme, wie die kristallinen Disilikate — die sogenannten SKS-Typen — oder Kombinationen solcher Komponenten mit Soda für den Einsatz als Builder oder Co-Builder beschrieben. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die nachfolgenden Druckschriften: EP-A-0 205 070, EP-A-0 320 770, EP-A-0 425 428, EP-A-0 502 325 und EP-A-0 548 599, in denen durchweg die Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten beschrieben wird. Zu verweisen ist weiterhin auf die EP-A-0 488 868 und EP-A-0 561 656. Beschrieben werden hier als Buildersubstanzen Stoffkombinationen aus Silikaten und löslichen anorganischen Salzen wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Natriumborat beziehungsweise -perborat sowie weiteren Verbindungen dieser Art.

Weder Zeolith A noch die kristallinen Schichtsilikate genügen allen anwendungstechnischen Anforderungen. Bei Zeolith A sind einige anwendungstechnische Nachteile auf die Unlöslichkeit dieser Stoffklasse zurückzuführen, welche wegen der technischen Änderungen an Waschmaschinen mit zunehmend kleiner werdenden Flottenvolumina zu Dispergierungs- und Ausspülproblemen führen. Auch ist das Magnesiumbindevermögen unzureichend. Die kristallinen Disilikate vermögen nur wenig Niotenside aufzunehmen. Darüber hinaus sind die kristallinen Disilikate thermisch gefährdet, wodurch sich Nachteile im Rahmen von Zerstäubungsprozessen bei der Waschpulverproduktion ergeben können. Darüber hinaus ist die Herstellung definierter Disilikatphasen vergleichsweise aufwendig.

Zeitgleich mit der Entwicklung des Zeolith NaA als Builder wurde vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche amorphe Natriumsilikatverbindungen als Buildersubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-Patentschriften 3,912,649, 3,956,467, 3,838,193 und 3,879,527. Beschrieben sind hier amorphe Natriumsilikatverbindungen als Buildersubstanzen, die durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Verdichten und Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes hergestellt werden, vgl. hierzu beispielsweise die Fig. 3 der US 3,912,649. Der Wassergehalt der zum Einsatz kommenden Produkte liegt bei ca. 18 bis 20 Gew.-% bei Schüttdichten deutlich über 500 g/l.

Gemäß der EP-A-0 444 415 werden Waschmittel mit 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew.-% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschlfsstoffen vorgeschlagen, wobei das Kennzeichen darin liegt, daß als Gerüststoff ein amorphes wasserarmes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% eingesetzt wird. Bevorzugt soll das amorphe Natriumdisilikat 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Die Herstellung dieser hochentwässerten amorphen Disilikate erfolgt in einem Mehrstufenverfahren, das zunächst die Herstellung eines pulverförmigen amorphen Natriumsilikats mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% vorsieht. Dieses Material wird in einem Drehrohrofen mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis 500°C im Gegenstrom behandelt. Das aus dem Drehrohrofen austretende amorphe Natriumdisilikat wird mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm zerkleinert und anschließend mit einer Mühle auf Korngrößen von 2 bis 400 µm zermahlen.

Die Lehre der EP-A-0 542 131 will demgegenüber ein als Builderkomponente brauchbares aufgetrocknetes kristallwasserhaltiges Natriumsilikat mit einem freien Wassergehalt zwischen 5 und 12 Gew.-% in einem Verfahrensschritt dadurch herstellen, daß eine 40 bis 60 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Natriumsilikats in einem

mit Schlagwerkzeugen ausgerüsteten Turbotrockner mit Heißluft behandelt wird. Das trocknende Produkt durchschreitet dabei einen pseudoplastischen Zustand, der zur Ausbildung eines Produktes in Granulatform ausgenutzt wird. Die Auftrocknung dieses Granulats wird unter Arbeitsbedingungen durchgeführt, die eine Versprödung der Granulataußenhülle und ein damit verbundenes Zerschneiden der Granulatstruktur ausschließen. Auf diese Weise wird es — unter Vermeidung des sogenannten "Popcorn-Effekts" — möglich, wasserlösliche Natriumsilikate mit spezifischen Gewichten im Bereich zwischen 0,5 und 1,2 herzustellen, die sich durch vollständige Löslichkeit in Wasser bei Umgebungstemperatur auszeichnen.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der Aufgabe aus, einen multifunktionell wirksamen Builder auf Natriumsilikatbasis zur Verfügung zu stellen, der sich durch eine bisher nicht beschriebene Kombination von Stoffeigenschaften und damit verbundene Vorteile im praktischen Einsatz auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform Natriumsilikate des Modulbereiches (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 in der Form eines saugfähigen, feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese erfindungsgemäßen Natriumsilikate kennzeichnen sich insbesondere dadurch, daß sie als röntgenamorphes übertrocknetes Gut — im nachfolgenden auch als "primäres Trocknungsgut" bezeichnet — mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und mit Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$ ausgebildet sind, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 450°C bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden ist. Dieser Scherbenstruktur kommt dabei eine essentielle Bedeutung zu. Es werden darunter muldenförmige Halbschalen mit gebrochenem Rand verstanden, deren Teilchengröße vorzugsweise zwischen 10 und $200 \mu\text{m}$ liegt, wobei Werte von 20 bis $120 \mu\text{m}$ und insbesondere zwischen 50 und $100 \mu\text{m}$ besonders bevorzugt sind. Die Wandstärke dieser Schalen beträgt dabei vorzugsweise 1 bis $5 \mu\text{m}$. Als makroskopische Vergleichsstruktur können zerkleinerte Eierschalen herangezogen werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft feste Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von wenigstens etwa $0,7 \text{ g/cm}^3$, enthaltend Tenside in Abmischung mit die Wasch- und Reinigungskraft verstärkenden Builderkomponenten zusammen mit weiteren Hilfs- und/oder Wertstoffen sowie schütt- und rieselfähige Wertstoffgemische zur Verwendung im genannten Gebiet, enthaltend eine oder mehrere Builderkomponente(n), die wenigstens anteilig auf Basis von wasserlöslichen Natriumsilikaten mit einem Modul von 1,3 bis 4 in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen des genannten Einsatzgebietes basieren. Diese Mehrstoffgemische kennzeichnen sich dadurch, daß sie — insbesondere zur Ausbildung und/oder Verstärkung der Inkrustationsminderung, d. h. zur Verbesserung der sekundären Wasch- und Reinigungskraft — wasserlösliche röntgenamorphe Natriumsilikate als Mischungskomponente enthalten, die durch Auftrocknung wäßriger Natriumsilikatzubereitungen zu einem übertrockneten rieselfähigen Feststoffgut mit Restwassergehalten bis höchstens 15 Gew.-% und Schüttgewichten von höchstens $0,5 \text{ g/cm}^3$ hergestellt worden sind. Dabei besitzen die im Gemisch vorliegenden röntgenamorphen Natriumsilikate die zuvor angegebene Scherbenform und zeichnen sich insbesondere durch das Vorliegen mikrokristalliner Feststoffbereiche aus.

Die erfindungsgemäße Lehre erfaßt schließlich die Verwendung der angegebenen röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate des angegebenen Modulbereichs mit Restwassergehalten bis zu 15 Gew.-% als multifunktionelle Mischungskomponenten mit Builderwirkung und hoher Aufnahmekapazität für fließfähige Hilfs- und Wertstoffe in Abmischungen des Bereichs fester Wasch- und Reinigungsmittel oder hierfür geeigneter Vorgemische. Die erfindungsgemäß zu verwendenden röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate zeichnen sich insbesondere durch die folgende Kombination von Stoffeigenschaften aus: Schüttgewichte gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$, spezifische BET-Oberfläche von mindestens $5 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie kumulatives Volumen oberhalb $100 \text{ mm}^3/\text{g}$. Wesentliche Elemente dieser Definition werden durch die erwähnte Scherbenstruktur des übertrockneten röntgenamorphen Natriumsilikats bestimmt, beziehungsweise sichergestellt.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Das die unterschiedlichen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Handelns verbindende Bestimmungselement ist die Builderkomponente auf Natriumsilikatbasis. Die übergeordnete Zielvorstellung der Erfindung ist hier, für den angesprochenen Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel eine Feststoffkomponente vorzuschlagen, die sich einerseits durch eine vielgestaltige Multifunktionalität auszeichnet, zum anderen aber sowohl bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln in heute gewünschten Angebotsformen als auch beim praktischen Einsatz dieser Wasch- und Reinigungsmittel neue und verbesserte Möglichkeiten eröffnet. Die wesentlichen Parameter dieser bestimmenden Komponente im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns werden dementsprechend nachfolgend zunächst dargestellt.

Der erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Natriumsilikatbuilder ist ein feinteiliger Feststoff hoher und rascher Wasserlöslichkeit, der sich durch eine Mehrzahl ausgewählter und miteinander verbundener Stoffparameter auszeichnet. Seine Herstellung ist — ausgehend von Wasserglaslösungen der nachfolgend angegebenen Parameter oder auch ausgehend von konventionell durch insbesondere Sprühtrocknung hergestellten festen rieselfähigen Natriumsilikatpulvern — auf verschiedenen Wegen möglich.

Ein erstes wichtiges Bestimmungselement der erfindungsgemäßen Builderkomponente ist ihre röntgenamorphe Beschaffenheit. Amorphe Alkalisilikate werden schon seit langer Zeit in Waschmitteln eingesetzt, ihre

Funktion besteht im wesentlichen darin, die für den Waschprozeß notwendige Alkalität zu liefern. In marktgängigen Waschmitteln werden amorphe Natriumsilikate als sprühgetrocknete Wassergläser mit dem Modul ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis) von ca. 2 bis 3,5 verwendet. Diese Feststoffpulver enthalten üblicherweise ca. 18 bis 20 Gew.-% Wasser und zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie nur eine sehr geringe spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66131) aufweisen, die wesentlich kleiner als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ist. Auch ist deren kumulatives Volumen, bestimmbar über Hg-Porosimetriemessungen (in Anlehnung an DIN 66133) sehr gering und erreicht üblicherweise Werte bis $50 \text{ mm}^3/\text{g}$. Die Aufnahmekapazität dieser sprühgetrockneten Wassergläser gegenüber flüssigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden, ist äußerst gering. Schon bei Zugaben von 5 Gew.-% des Niotensids verlieren die Feststoffe ihre Pulvereigenschaften und verkleben untereinander. Die erfindungsgemäß jetzt zum Einsatz kommenden feinteiligen Feststoffbuilder können sich zwar in einer Reihe von Stoffparametern mit den entsprechenden Werten der handelsüblichen Wassergläser in Feststoffform überschneiden, in der Summe ihrer Eigenschaften unterscheiden sie sich jedoch grundlegend.

Die erfindungsgemäßen Builderkomponenten sind röntgenamorphe Natriumsilikate des üblicherweise im hier angesprochenen Gebiet zum Einsatz kommenden Modulbereiches von 1 bis 4, insbesondere innerhalb des Bereiches von 1,3 bis 3,7. Besondere Bedeutung kommt Modulwerten von wenigstens 1,5 und dabei insbesondere dem Bereich von 1,5 bis 3,3 zu. Bevorzugte weitere untere Grenzwerte für den Modulbereich liegen bei 1,7 und insbesondere bei 1,9, während weiterhin bevorzugte Obergrenzen bei Modulwerten von 3,0 und insbesondere 2,7 liegen. In der bisherigen Praxis der Verwendung amorpher Wassergläser in Feststoffform in Waschmitteln kann Modulwerten um 2 — also den Disilikatverbindungen — eine besondere Bedeutung zukommen. Auch erfindungsgemäß sind Wassergläser dieses Modulwertes geeignet. In wichtigen Ausführungsformen der Erfindung werden jedoch Natriumsilikatbuilder beziehungsweise Buildergemische eingesetzt, die wenigstens anteilsweise von diesem Modulwert abweichen und im übrigen im angegebenen Zahlenrahmen liegen. Hier bevorzugte Ausführungsformen kennzeichnen sich dadurch, daß wenigstens 5 Gew.-% und insbesondere wenigstens 10 bis 20 Gew.-% des röntgenamorphen Natriumsilikatbuilders vom Modulwert 2 abweichen.

Ein weiteres wichtiges Bestimmungselement für die Builderkomponenten der erfindungsgemäßen Definition ist in ihrem Wassergehalt zu sehen. Die Erfindung sieht hier den Einsatz von feinteiligen Natriumsilikaten im übertrockneten Zustand vor. Geeignet sind insbesondere Produkte mit Wassergehalten von höchstens und vorzugsweise kleiner als 15 Gew.-%, wobei dem Bereich von etwa 1 bis 13 Gew.-% und dabei wiederum dem Bereich von wenigstens etwa 3 Gew.-% Wasser, besondere Bedeutung zukommen kann. In einer wichtigen Ausführungsform kommen übertrocknete röntgenamorphe Natriumsilikate des angegebenen Modulbereiches mit Wassergehalten oberhalb etwa 6 Gew.-% und insbesondere des entsprechenden Bereiches bis etwa 13 bis 15 Gew.-% in Betracht.

Übertrocknete Natriumsilikate dieser Art zeichnen sich als primäres Trocknungsgut durch extrem geringe Schüttdichten aus. Erfindungsgemäß sind dementsprechend Natriumsilikatbuilder der geschilderten Art bevorzugt, die Schüttdichten gleich oder kleiner $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ und insbesondere von höchstens etwa $0,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ besitzen. Schüttdichten des primären Trocknungsgutes unterhalb des zuletzt genannten Zahlenwertes können besonders bevorzugt sein, als geeigneter Zahlenbereich ist hier für die Schüttdichten insbesondere zu nennen 0,1 bis $0,35 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Ein primäres Trocknungsgut auf Natriumsilikatbasis dieser Art ist durch eine Reihe von Herstellverfahren zugänglich, auf die nachfolgend noch im einzelnen eingegangen wird. Unabhängig von der jeweils speziellen Herstellung zeichnen sich diese erfindungsgemäß bevorzugten Anbietungsformen des feinteiligen Natriumsilikats durch hohe BET-Oberflächen (DIN 66131) und durch hohe Zahlenwerte zum kumulativen Volumen (DIN 66133) aus. Die BET-Oberfläche erfindungsgemäß besonders brauchbarer Builder liegt bei wenigstens etwa $5 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei unteren Grenzwerten für diese BET-Oberfläche von wenigstens etwa $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere von wenigstens etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis beispielsweise etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ besondere Bedeutung zukommt. Das kumulative Volumen dieser Builder in der Form des primären Trocknungsgutes liegt in der Regel bei Werten von wenigstens $100 \text{ mm}^3/\text{g}$, wobei entsprechende Werte von wenigstens $150 \text{ mm}^3/\text{g}$ und insbesondere von wenigstens $200 \text{ mm}^3/\text{g}$ besonders bevorzugt sind.

Die hier zuletzt geschilderten Stoffparameter der niederen Schüttdichten und hohen Werte für die BET-Oberfläche und das kumulative Volumen stehen in Beziehung zur Struktur des Feststoffgutes. Es handelt sich bei Materialien dieser Art in der Regel um ein übertrocknetes und damit versprödetes Wasserglas, das durch geeignete Verfahrensmaßnahmen zu einem scherbenartigen Gut aufgebrochen ist. Die Ausbildung dieser Scherbenstruktur führt zu den hier zitierten wichtigen physikalischen Eigenschaften. Die vorgängige Versprödung durch Übertrocknung hat offensichtlich wichtigen Einfluß auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Builderkomponenten im Rahmen des Gesamtwaschmittels. Auffallend ist dabei insbesondere — zusätzlich zur Verbesserung der Primärwaschkraft — die Verstärkung der Inkrustationsinhibierung und damit die Verbesserung der sogenannten sekundären Waschkraft von beispielsweise Textilwaschmitteln.

Die Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Builderkomponenten in Wasser ist grundsätzlich gut. Dabei gilt jedoch die folgende Besonderheit: Man beobachtet ein nachträgliches Lösen von Silikat im Vergleich zum Alkali. Gegenüber bisher üblichen Handelsprodukten liegt hier eine wichtige Abweichung vor, die möglicherweise insbesondere im Zusammenhang mit der Verbesserung der sekundären Waschwirkung zu sehen ist. Die Lösegeschwindigkeit des primären Trocknungsgutes liegt vorzugsweise bei höchstens etwa 1 Minute unter Standardbedingungen (95 Gew.-%/40°C).

Das Aufnahmevermögen des primären Trocknungsgutes im Sinne der erfindungsgemäßen Definition für Flüssigkomponenten ist überraschend hoch. Vermutlich spielt auch hier der Scherbencharakter in der räumlichen Ausgestaltung des primären Trocknungsgutes eine wichtige Rolle. In geeigneten Mischaggregaten können beispielsweise mindestens 40 bis 50 Gew.-% — bezogen auf das Gewicht des Alkalisilikatbuilders — an Flüssigkomponenten wie entsprechenden Niotensiden aufgebracht werden. Bei wichtigen Ausführungsformen der

erfindungsgemäßen Builderkomponenten können die Flüssigbestandteile mengengleich aufgenommen werden, wobei es auch möglich ist, wenigstens das Doppelte des Eigengewichts an Flüssigkomponente — wieder bezogen auf das Gewicht des erfindungsgemäß definierten Natriumsilikatbuilders — einzutragen und hier zu binden.

Die Herstellung der im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre übertrockneten Natriumsilikate kann sowohl von wäßrigen fließfähigen Natriumsilikatzubereitungen als auch von bereits vorliegenden Trockenformen des Natriumsilikats — insbesondere ausgehend von einem sprühtrockneten Natriumsilikat — erfolgen. Wesentlich ist die hinreichende Entfernung des Wassers aus dem aufzutrocknenden Gut in den zahlenmäßig zuvor definierten Bereich des übertrockneten Natriumsilikats. Die erfindungsgemäß geforderte hinreichende Absenkung des Wassergehaltes kann insbesondere durch Behandlung des feinteiligen Gutes bei hinreichend über 100°C erhöhten Temperaturen erfolgen. Geeignet ist hier insbesondere der Temperaturbereich bis maximal 500°C, vorzugsweise von 120 bis 450°C. Es bilden sich zunächst versprödete Materialschichten des Natriumsilikats aus — beispielsweise entsprechend versprödete Hohlkugeln eines sprühtrockneten Produktes — die schon beim Eintrag mäßiger Scher- beziehungsweise Schlagkräfte zur gewünschten Scherbenstruktur aufbrechen. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden damit Natriumsilikate der geschilderten Stoffparameter zur Verfügung gestellt, die durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühtrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C und erforderlichenfalls bei gleichzeitiger und nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden sind. Die Auftrocknung des wasserhaltigen Gutes zum übertrockneten Material im Sinne der erfindungsgemäßen Definition und dessen Zerstörung zur Scherbenstruktur kann in einem Verfahrensschritt oder auch getrennt voneinander durchgeführt werden.

Ein Beispiel für die Gewinnung der erfindungsgemäßen Builderfeststoffe in einem integralen Arbeitsschritt liegt im Einsatz von Turbotrocknern, die insbesondere mit Schlageinrichtungen ausgerüstet sein können, so wie sie beispielsweise in der eingangs zitierten EP-A-0 542 131 beschrieben sind. Abweichend von der Lehre dieser Druckschrift wird erfindungsgemäß jetzt ein solcher Turbotrockner aber unter Bedingungen gefahren, die nicht zum Erhalt der Granulatstruktur, sondern zur gezielten Erzeugung und zum Brechen aufgeblähter Partikel führen. Aber auch die Kombination einer Sprühtrocknung flüssiger Wasserglaslösungen zum rieselfähigen Feststoff und die nachfolgende Temperung bei Temperaturen von beispielsweise 200 bis 450°C führt bereits zu der erfindungsgemäß angestrebten Vergrößerung der Oberfläche des Feststoffmaterials. Durch den zusätzlichen Energieeintrag beispielsweise in Misch-, Mahl- oder Knetaggregaten bricht dann das übertrocknete Gut im angestrebten Sinne, so daß die hohe innere Oberfläche für Flüssigkomponenten verfügbar wird.

Charakteristisch für die röntgenamorphen Trockenprodukte im Sinne der erfindungsgemäßen Definition ist, daß mit Hilfe der Elektronenbeugung mikrokristalline Anteile festgestellt werden können. Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet dabei Mikrokristallinität, daß zwar Nahordnungen der einzelnen Bausteine vorhanden sind, jedoch übergreifende Fernordnungen fehlen, so daß im Röntgenbeugungsspektrum keine Reflexe auftreten und die Silikate somit als röntgenamorph charakterisierbar sind.

Wie eingangs angegeben, umfaßt die Erfindung weiterführende Ausführungsformen, in denen die hier in ihren Stoffeigenschaften geschilderten übertrockneten Natriumsilikatbuilder als Bestandteil von insbesondere festen Wasch- und Reinigungsmitteln oder aber als Bestandteil in Vorgemischen für die Herstellung von solchen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt sind. Die erfindungsgemäße Lehre umfaßt in dieser Ausgestaltung praktisch beliebige Stoffkombinationen, in denen die multifunktionelle Kombination von Stoffparametern wenigstens anteilig ausgenutzt werden soll.

Für die Ausbildung und Konfektionierung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln oder Vorgemischen für diesen Einsatzzweck können die erfindungsgemäß beschriebenen Builderkomponenten dann besonders wichtige Mischungsbestandteile sein, wenn bei Raum- und/oder Verarbeitungstemperatur flüssige Mischungsbestandteile in nicht unwesentlichen Mengen in das Wirkstoffgemisch eingearbeitet werden sollen. Durch die hohen BET-Oberflächen und das zur Verfügung stehende kumulative Volumen der erfindungsgemäßen Builder wird eine wirkungsvolle Adsorption von Flüssigkomponenten ermöglicht, ohne daß die Pulvereigenschaften der Festkörper verloren gehen. Insbesondere gilt das auch für erhöhte Temperaturbereiche, die im Rahmen der Herstellung der bei Raumtemperatur festen Wertstoffzubereitungen durchschritten werden, in denen sich Mischungskomponenten, beispielsweise durch Schmelzen verflüssigen, die an sich bei Raumtemperatur fest sind.

Vorteilhaft ist für die Praxis aber nicht nur diese Befähigung, beträchtliche Flüssiganteile zu binden und damit gewissermaßen zu verfestigen, beim Eintrag des Mischgutes in die wäßrige Flotte kommt ein anderer Vorteil zum Tragen: Die innige Durchsetzung einer beispielsweise verzögert wasserlöslichen Komponente mit dem leicht wasserlöslichen anorganischen Builder in Scherbenstruktur im Sinne der erfindungsgemäßen Definition führt zu einer unmittelbaren Dispergierungshilfe beim Lösevorgang des aufgenommenen schwerer wasserlöslichen Gutes. Hier liegen wichtige verfahrenstechnische und anwendungstechnische Vorteile beispielsweise bei der Herstellung und Konfektionierung von Wasch- und Reinigungsmitteln in hochverdichteter Form, wie sie heute vom Verbraucher und vom Markt gewünscht und gefördert werden. Lediglich beispielhaft sei auf die Angebotsform der Textilwaschmittel in der Ausbildung als hochverdichtete Extrudate verwiesen.

Besondere Bedeutung kann den erfindungsgemäßen strukturgebenden Buildern in Scherbenform zur Bindung und Aufnahme von Flüssigkomponenten aus dem Bereich der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln zukommen. Als Beispiele seien hier bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen flüssige niotensidische Verbindungen, wasserhaltige Aniontensidpasten beziehungsweise Zubereitungen, aber auch Schmelzen beziehungsweise plastifizierte hochkonzentrierte Aniontenside, Schauminhibitoren wie Silikone und/oder Paraffine, aber auch Textilweichmacherformulierungen zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe benannt. Die innige Vermischung der fließfähigen Komponenten mit der anorganischen Kompo-

nente mit großer Oberfläche und die Möglichkeit, diesen vorgegebenen Mischungszustand auch im Rahmen der Vollkonfektionierung der Wasch- und Reinigungsmittel aufrechtzuerhalten, sichert nicht nur die zunächst gewünschte Verfestigung des Wertstoffgemisches, insbesondere findet die funktionelle Absicherung der jeweiligen Wertstoffkomponente beim Einmischen in die wäßrige Waschflotte durch die mit großer Oberfläche und hoher Wasserlöslichkeit vorliegende Builderkomponente statt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Builderkomponenten besitzen durchweg hohe Calcium- und Magnesiumbindevermögen, in der Regel von mindestens 4 mval/g Produkt (berechnet auf die wasserfreie Substanz). Optimiert und sichergestellt wird damit die Funktionsfähigkeit auch gerade von gegenüber Wasserhärte empfindlichen Aktivsubstanzen bei ihrem Erstkontakt mit umgebender wäßriger Phase in der Waschflotte. Es leuchtet sofort ein, daß damit für die nachfolgenden Arbeitsschritte des Wasch- und Reinigungsprozesses wichtige Anfangshilfen gegeben werden. Verständlich wird daraus aber gerade auch ein wesentlicher Kern, in dem sich die erfindungsgemäße Lehre vom Stand der Technik unterscheidet: Die partikuläre Anbietungsform der erfindungsgemäß beschriebenen und eingesetzten Builderkomponenten auf Natriumsilikatbasis kennzeichnet sich unter anderem durch die mit der Scherbenform verbundene große zugängliche Oberfläche. Für den Reaktionsablauf der Auflösung des Wasch- und Reinigungsmittelgemisches in der Waschflotte und die Primärreaktionen der Interaktion zwischen wäßriger Flotte und Wirkstoffmischung führt das zu wichtigen Vorteilen gegenüber vergleichbaren Stoffmischungen, in denen die Builderkomponente in Form weitgehend abgerundeter kleiner Partikel mit insgesamt stark verringerter Oberfläche vorliegen beziehungsweise zum Einsatz kommen.

In dem hier betroffenen Gebiet der Abmischungen der erfindungsgemäßen röntgenamorphen Builder auf Natriumsilikatbasis mit weiterführenden Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel werden die im jeweiligen Stoffgemisch vorliegenden Mengenverhältnisse von Builder zu aufgenommenem Wert- und/oder Hilfsstoff(gemisch) durch den Einsatzzweck unter Berücksichtigung des allgemeinen Fachwissens bestimmt. Lediglich beispielhaft seien einzelne charakteristische Fälle dargestellt:

In fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen liegt der Buildergehalt üblicherweise im Bereich von etwa 15 bis 60 Gew.-% — bezogen auf das Gesamtgewicht des festen Wasch- und Reinigungsmittels. Hier können erfindungsgemäß ausgestaltete Alkalisilikatbuilder den gesamten Builderanteil ausmachen. Ebenso ist es aber auch möglich, erfindungsgemäß ausgestaltete Builderkomponenten nur als einen Anteil eines weiteren an sich bekannte Mischungskomponenten mit Buildereigenschaften enthaltenden Gesamtgemisches einzusetzen. Mitentscheidend wird hier die angestrebte Funktion sein, die den erfindungsgemäß definierten Builderkomponenten im Rahmen des gesamten Wasch- und Reinigungsmittels zukommt. Sollen primär flüssige Wirkstoffkomponenten in verfestigter Form in das Gesamtgemisch eingetragen werden, die insbesondere in vergleichsweise geringen Zusatzmengen mitverwendet werden — beispielsweise Schaum-inhibitoren — dann kann der Gehalt solcher Wasch- und Reinigungsmittel an Alkalisilikatbuildern im erfindungsgemäßen Sinne vergleichsweise gering sein. Hier wird dann primär Gebrauch gemacht von der hohen Aufnahmekapazität des erfindungsgemäß definierten Materials für Flüssigphasen. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn im fertigen Wasch- und Reinigungsmittel den erfindungsgemäß definierten Buildern für den praktischen Anwendungszweck die überwiegende oder gar die alleinige Builderfunktion zukommt. Hier werden dann vergleichsweise große Mengen des Mehrstoffgemisches durch die erfindungsgemäß definierten Natriumsilikate ausgebildet sein.

Die Abmischung der erfindungsgemäßen Builderkomponenten mit flüssigen oder erschmolzenen Wert- und/oder Hilfsstoffen kompensiert den von der heutigen Waschmitteltechnologie empfundenen Nachteil für die in Scherbenform vorliegenden übertrockneten Natriumaluminiumsilikate, der sich in ihrem niederen Schüttgewicht ausdrückt. Durch Aufnahme der Wert- und/oder Hilfsstoffe in fließfähigem Zustand wird das Schüttgewicht des kombinierten Materials sehr weitgehend frei variierbar. So können die Builderkomponenten auch in modernen Waschmitteln mit Schüttdichten von wenigstens etwa 0,7 g/cm³ eingesetzt werden.

Wenn auch die Abmischung der erfindungsgemäß definierten Builderkomponenten mit fließfähigen Wert- und/oder Hilfsstoffen wenigstens in einer ersten Verarbeitungsstufe eine bevorzugte Maßnahme — insbesondere im Sinne einer hinreichenden Verdichtung des Gutes — sein kann, so ist die Lehre der Erfindung hierauf jedoch nicht eingeschränkt. Auch die unmittelbare Abmischung mit Feststoffen führt zu wichtigen Vorteilen, die dann insbesondere in der Anwendung der Mehrstoffgemische als Wasch- und Reinigungsmittel liegen können. Zum Tragen kommt hier insbesondere die Fähigkeit der beschriebenen Builderkomponenten zur Verminderung der Inkrustationsbildung und damit zur Verbesserung der sekundären Waschkraft von insbesondere Textilwaschmitteln. Durch Wahl des Moduls — in Abstimmung mit der sonstigen Zusammensetzung des Mehrstoffgemisches und dem beabsichtigten Einsatzzweck — können Wirkungsoptimierungen in an sich bekannter Weise eingestellt werden. Die Erfindung sieht darüber hinaus vor, Gemische von unterschiedlichen Builderkomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Definition einzusetzen, die sich insbesondere durch ihre jeweiligen Modulwerte unterscheiden. Auf diese Weise können weiterführende Optimierungen in der Gesamtwirkung eingestellt werden.

Im nachfolgenden werden ohne Anspruch auf Vollständigkeit Angaben zu Mischungskomponenten gemacht, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Mehrstoffgemische mitverwendet werden können. Grundsätzlich steht hier der gesamte Bereich der Wert- und Hilfsstoffe aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung. Insbesondere kommen hier Tenside anionischer, nichtionischer, kationischer, amphoterer und/oder zwitterionischer Struktur sowie weitere anorganische und/oder organische Buildersubstanzen, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schaum-inhibitoren, optische Aufheller, anorganische alkalische und/oder in Wasser neutral reagierende Salze, beispielsweise Sulfate oder Chloride, und Farb- und Duftstoffe in Betracht.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise die bekannten C₉—C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von α -Sulfofettsäuren bzw. die Disalze der α -Sulfofettsäuren. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und

Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀—C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉—C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 2 oder 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierte Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern und/oder Alkylsulfosuccinaten. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und optional α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Ungesättigte Fettsäureseifen, die sich beispielsweise von der Ölsäure ableiten, können ebenfalls vorhanden sein, allerdings soll ihr Anteil an den Seifen 50 Gew.-% nicht überschreiten.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Der Gehalt der Mittel an anionischen Tensiden beträgt im allgemeinen zwischen 5 und 40 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂—C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉—C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃—C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂—C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂—C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂—C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeingte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Der Anteil der nichtionischen Tenside in den Mitteln beträgt im allgemeinen 2 bis 25 Gew.-%.

Als weitere anorganische Buildersubstanzen können alle bisherigen üblicherweise eingesetzten Buildersubstanzen eingesetzt werden. Zu diesen zählen insbesondere Zeolithe, kristalline Schichtsilikate, ja sogar Phosphate, wenn ihr Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Ihr Gehalt kann in Abhängigkeit des Gehalts an den erfindungsgemäßen röntgenamorphen und übertrockneten Silikaten mit Scherbenstruktur in einem weiten Bereich variieren. Die Summe aus üblichen Buildersubstanzen und den erfindungsgemäßen Silikaten beträgt üblicherweise 10 bis 60 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (P 42 21 381.9) enthalten.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten.

Zusätzlich zu den Silikaten können die Mittel auch weitere wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate und Carbonate, vorzugsweise in ihrer Alkalimetallsalzform, enthalten. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat kann dabei beispielsweise bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-% betragen und liegt bei einem Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäßen Silikaten von oberhalb 20 Gew.-% insbesondere bei Werten bis etwa 10 Gew.-%. Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetra-acylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaum-inhibitoren zuzusetzen. Als Schaum-inhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} – C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schaum-inhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäu-

ren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) in Betracht.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Das Schüttgewicht der bevorzugten granularen Wasch- oder Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Silikate enthalten, beträgt im allgemeinen 300 bis 1200 g/cm³, vorzugsweise jedoch 500 bis 1100 g/cm³. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von wenigstens 700 g/cm³. Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren und Extrudieren erfolgen, wobei die erfindungsgemäßen röntgenamorphen und übertrockneten Silikate und vorzugsweise die mit fließfähigen Wertstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere mit Niotensiden, beladenen Silikate vorteilhafterweise zu den übrigen Komponenten des Mittels hinzugemischt werden. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühtrocknete Komponenten und granulierten und/ oder extrudierten Komponenten miteinander vermischt werden. Insbesondere in Granulations- und Extrusionsverfahren ist es bevorzugt, die gegebenenfalls vorhandenen Aniontenside in Form eines sprühtrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds entweder als Zumischkomponente in den genannten Verfahren oder als Additiv nachträglich zu anderen Granulaten einzusetzen. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat bzw. Citronensäure oder andere Polycarboxylate bzw. Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige kristalline Disilikate, nachträglich zu sprühtrockneten, granulierten und/oder extrudierten Komponenten hinzugemischt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von röntgenamorphen übertrockneten Silikaten

In einem Turbotrockner/Granulator der Firma Vomm (Italien) wurde eine 55gew.-%ige wäßrige Wasserglaslösung (Na₂O : SiO₂ 1 : 2,0) bei einer Temperatur des eingesetzten Heizgases (Luft) von 250°C und bei einer Verweilzeit von 60 Sekunden auf ein röntgenamorphes Silikat mit Scherbenstruktur und einem Wassergehalt von 7,6 Gew.-% getrocknet. Ein analoges Ergebnis wurde erhalten, wenn die Wasserglaslösung in einem ersten Trocknungsschritt nur 20 Sekunden im Turbotrockner/Granulator verweilte und das angetrocknete Gut zwei weiteren Trocknungsschritten von je 20 Sekunden in dem Turbotrockner/Granulator ausgesetzt wurde.

Die Bestimmung des Calciumbindevermögens dieses röntgenamorphen und übertrockneten Silikats erfolgte potentiometrisch mit einer Calcium-sensitiven Elektrode der Firma Orion. Hierzu wurden zunächst in einem auf 25°C thermostatisierten Glasgefäß 1 l Wasser von 30°d (entsprechend 30 mg Cao/l) vorgelegt, diese Lösung mit Natronlauge auf pH 11,5 und mit Kaliumchlorid zur Simulation eines für ein Waschmittel üblichen Elektrolytgehalts auf eine 0,08 molare Kaliumchlorid-Lösung eingestellt. Je 1 g der zu untersuchenden Substanz wurden in 5 ml Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Kaliumchlorid-Lösung hinzugegeben. Die Abnahme der Calciumhärte wurde mittels eines Computers als Funktion der Zeit (Resthärte) bestimmt.

Das Calciumbindevermögen des röntgenamorphen übertrockneten Silikats wies nach 300 Sekunden eine Resthärte von 3°d auf. Überraschenderweise stieg die Resthärte jedoch im weiteren Zeitverlauf wieder an und erreichte nach 1200 Sekunden den Wert 7,5°d. Obwohl zur Zeit noch ungeklärt ist, wie es zu dem Phänomen des Wiederanstiegs der Resthärte kommt, ist doch ersichtlich, daß erfindungsgemäße röntgenamorphe übertrocknete Silikate sehr schnell den Härtebildner Calcium binden.

In einem Vergleichsbeispiel wurde das Calciumbindevermögen eines kristallinen schichtförmigen Disilikats (SKS 6°, Handelsprodukt der Hoechst AG) gemessen. Hier wurde keine Anomalie eines Rückgangs der Restwasserhärte mit einem in dem beobachteten Zeitintervall anschließenden Wiederanstieg gefunden. Allerdings betrug die Restwasserhärte im Falle des SKS 6° nach 300 Sekunden etwa 27°d und nach 1200 Sekunden 24,4°d.

Zusätzlich wurde in einem weiteren Test die Auflösungsgeschwindigkeit untersucht, wobei die Zeiten gemessen

wurden, innerhalb der sich 80 Gew.-% bzw. 95 Gew.-% von 5 g des Silikats in 500 g demineralisiertem Wasser in einem Rührgefäß bei 40° C (Konzentrationsmessung über die Leitfähigkeit) gelöst hatten. Dabei wurden Lösezeiten von 16 Sekunden (80%) und 25 Sekunden (95%) ermittelt. Zum Vergleich wurde der Versuch mit SKS 6® wiederholt. Hier wurden Lösezeiten von 52 Sekunden (80%) und 80 Sekunden (95%) gefunden.

5 Zusätzlich wurde in einem weiteren Test die spezifische Oberfläche des röntgenamorphen Silikats nach BET (DIN 66131; Probenvorbereitung: 200° C und 10⁻⁶ Torr) bestimmt. Es wurde ein Wert für die spezifische Oberfläche von 13,4 m²/g ermittelt.

Beispiel 2

10

Inkrustationsinhibierung

Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung (erfindungsgemäßes Mittel M1 sowie Vergleichsbeispiel V1) in herkömmlicher Weise zusammengemischt und getestet. Dabei enthielt das erfindungsgemäße Mittel M1 als silikatischen Builder ein röntgenamorphes übertrocknetes Silikat gemäß Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel SKS 6®.

	Zusammensetzung	(in Gew.-%)
20	Talgfettalkoholsulfat	8,5
	C ₁₂ —C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO	16,5
	Talgfettalkohol mit 5 EO	1,8
	C ₁₂ —C ₁₈ -Fettsäureseife-natriumsalz	0,8
25	silikatischer Builder	34,0
	Perboratmonohydrat	16,0
	TAED	6,0
	Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 400)	2,0
	Protease	1,24
30	Entschäumergranulat auf Silikonölbasis	0,6
	Natriumsulfat und Wasser	Rest

Die Prüfung erfolgte unter praxismahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zum Teil mit üblichen Testanschmutzungen zur Prüfung des Primärwaschvermögens imprägniert war und zum Teil zur Prüfung des Sekundärwaschvermögens aus weißem Gewebe bestand. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), Wirkware (Baumwolltrikot, B), Nessel (BN) und Frottiergewebe (FT) verwendet.

40 Waschbedingungen: Leitungswasser von 23° d (äquivalent zu 230 mg Cao/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 80 g,

Waschtemperatur 25 bis 90° C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90° C),

Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1 : 5,7,

4maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern, Trocknen.

45 Die Primärwaschleistungen der Mittel M1 und V1 waren vergleichbar.

Nach 25 Waschzyklen wurde der Aschegehalt der Textilproben quantitativ bestimmt. Das erfindungsgemäße Mittel M1 zeigte sowohl an den Einzelgeweben mit Ausnahme von Wirkware als auch im Durchschnitt über alle Gewebe bessere Aschegehalte als das Vergleichsbeispiel V1.

50

Tabelle 1

		Gew.-% Asche				
55		FT	BN	B	WFK	Ø
	Anfangswert	0,55	0,12	0,72	0,28	0,42
60	M1	1,92	1,95	1,81	4,48	2,54
	V1	2,18	2,75	1,38	4,58	2,72

Beispiel 3

65

Beladung von röntgenamorphen übertrockneten Silikaten

Es wurde 1 kg des röntgenamorphen übertrockneten Silikats gemäß Beispiel 1 in einem handelsüblichen

Mischer mit C₁₂—C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und C₁₂—C₁₄-Fettalkohol mit 3 EO im Gewichtsverhältnis 80 : 20 innerhalb von 2 Minuten beaufschlagt. Zum Vergleich wurde dieses Beispiel mit Zeolithpulver und SKS 6® wiederholt. Die Tabelle 2 gibt an, welche Mengen an Niotensid von dem jeweiligen Träger aufgenommen werden konnten, ohne daß die Rieselfähigkeit der imprägnierten Produkte verloren ging.

Tabelle 2

Beladung verschiedener Trägermaterialien mit Niotensid

Träger (1 kg)	Menge Niotensid (in kg)	
Silikat gemäß Beispiel 1	2,4	
Zeolithpulver	0,22	
SKS 6®	0,68	

Patentansprüche

1. Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis SiO₂/Na₂O) von 1,3 bis 4 in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie als röntgenamorphes übertrocknetes Gut (primäres Trocknungsgut) mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner 0,5 g/cm³ vorliegen, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C, erforderlichenfalls bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur, hergestellt worden ist.
2. Natriumsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut Schüttgewichte unterhalb 0,4 g/cm³ und insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 0,35 g/cm³ aufweisen.
3. Natriumsilikate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut mit einer spezifischen BET-Oberfläche von mindestens 5 m²/g — bevorzugt mindestens 7,5 m²/g und insbesondere mindestens 10 bis 20 m²/g — und vorzugsweise einem kumulativen Volumen oberhalb 100 mm³/g — insbesondere oberhalb 150—200 mm³/g — ausgebildet sind.
4. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Teilchengrößen von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 120 µm und insbesondere von 50 bis 100 µm bei Wandstärken von 1 bis 5 µm aufweisen.
5. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut mikrokristalline Feststoffanteile — bestimmt durch Elektronenbeugung — aufweisen.
6. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihren Modulwerten zu wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 10 bis 20 Gew.-% vom Modul 2 abweichen.
7. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Aufnahme von wenigstens mengengleichen Gewichtsanteilen eines fließfähigen Gutes ohne Verlust ihrer rieselfähigen Beschaffenheit befähigt sind, wobei solche Natriumsilikate der angegebenen Art bevorzugt sein können, die wenigstens das Doppelte ihres Eigengewichts an fließfähiger Phase aufnehmen können ohne zu verklumpen.
8. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut Restwassergehalte oberhalb 6 Gew.-%, insbesondere 6 bis 13 Gew.-%, aufweisen.
9. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das übertrocknete Gut durch Auftrocknen fließfähiger wäßriger Lösungen der Natriumsilikate mittels Heißgasen in Rahmen einer Sprühtrocknung mit nachfolgendem Tempern zur Über Trocknung und Zerstörung der Hohlkugelstruktur oder in einer Vorrichtung hergestellt worden ist, die den zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie in das zu trocknende Flüssig- und/oder Festgut ermöglichen.
10. Natriumsilikate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Einsatz von Turbotrocknern als röntgenamorphes übertrocknetes Gut mit Schüttgewichten bevorzugt unter 0,4 g/cm³ gewonnen worden sind.
11. Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten vor wenigstens 0,7 g/cm³, enthaltend Tenside in Abmischung mit die Wasch- und Reinigungskraft verstärkenden Builderkomponenten, zusammen mit weiteren Hilfs- und/oder Wertstoffen, sowie schütt- und rieselfähige Wertstoffgemische zur Verwendung im genannten Gebiet, enthaltend eine oder mehrere Builderkomponente(n), wenigstens anteilig auf Basis von wasserlöslichen Natriumsilikaten mit einem Modul von 1,3 bis 4, in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen des genannten Einsatzgebietes, dadurch gekennzeichnet, daß sie — insbesondere zur Ausbildung und/oder Verstärkung der Inkrustationsminderung (sekundäre Wasch- und Reinigungskraft) — wasserlösliche röntgenamorphe Natriumsilikate als Mischungskomponente enthalten, die durch Auftrocknung wäßriger Natriumsilikatzubereitungen zu einem übertrockneten rieselfähigen Feststoffgut mit Restwassergehalten bis höchstens 15 Gew.-% und Schüttgewichten von höchstens 0,5 g/cm³ hergestellt worden sind.

12. Mehrstoffgemische nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die im Gemisch vorliegenden röntgenamorphen Natriumsilikate in Form von Hohlkugelscherben ausgebildet sind und bevorzugt mikrokristalline Feststoffbereiche aufweisen.

13. Mehrstoffgemische nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß übertrocknete Natriumsilikate mit Restwassergehalten im Bereich von etwa 3 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 12 Gew.-%, als Mischkomponenten eingearbeitet sind.

14. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die eingearbeiteten übertrockneten Natriumsilikate eine Lösungsgeschwindigkeit in Wasser (Standardbedingungen 95 Gew.-%/40°C) unterhalb 1 Minute aufweisen.

15. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Modul der eingearbeiteten röntgenamorphen Natriumsilikate im Bereich von etwa 1,5 bis 3,0, vorzugsweise im Bereich von 1,7 bis 2,7 liegt.

16. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die eingearbeiteten übertrockneten Natriumsilikate unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungshilfe aufgetrocknet und dabei oder nachfolgend zur Scherbenform aufgebrochen worden sind.

17. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate durch Auftrocknen fließfähiger wäßriger Lösungen der Natriumsilikate mittels Heißgasen im Rahmen einer Sprühtrocknung und nachfolgendem Tempern im Temperaturbereich bis etwa 500°C unter Zerstörung der Hohlkugelstruktur oder in Vorrichtungen hergestellt worden sind, die den zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie in das zu trocknende Gut ermöglichen.

18. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als röntgenamorphen Mischungsbestandteil auf Natriumsilikatbasis entsprechende Produkte enthalten, die im übertrockneten scherbenförmigen Primärzustand eine spezifische BET-Oberfläche von mindestens 10 m²/g sowie bevorzugt ein kumulatives Volumen oberhalb 100 mm³/g aufweisen.

19. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie das röntgenamorphe Natriumsilikat in Abmischung mit fließfähigen Wertstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, wobei als fließfähige Komponenten insbesondere Niotenside, flüssige Zubereitungen von Aniontensiden, plastifizierte hochkonzentrierte Aniontenside, fließfähige Textilweichmachermulierungen und/oder Schauminhibitoren, insbesondere aus der Klasse der Silikone und/oder Paraffine, vorliegen.

20. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als partikuläre Wertstoffkonzentrate ausgebildet sind, in denen die Beladung der Natriumsilikate wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 100 Gew.-% und insbesondere wenigstens 200 Gew.-% — Gew.-% bezogen auf das Gewicht des scherbenförmigen Trägers — ausmacht.

21. Verwendung von röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikaten des Modulbereichs (Molverhältnis SiO₂/Na₂O) von 1,3 bis 3,7 mit Restwassergehalten bis zu 15 Gew.-% bei unteren Grenzwerten des Restwassers von wenigstens etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise von wenigstens etwa 6 Gew.-% und den nachfolgenden Stoffeigenschaften des primären Trocknungsgutes: Schüttgewichte gleich oder kleiner 0,5 g/cm³, spezifische BET-Oberfläche von mindestens 5 m²/g sowie kumulatives Volumen oberhalb 100 mm³/g, als multifunktionelle Mischungskomponente mit Builderwirkung und hoher Aufnahmekapazität für fließfähige Hilfs- und Wertstoffe in Abmischungen des Bereiches fester Wasch- und Reinigungsmittel oder hierfür geeigneter Vorgemische zur Ausbildung und Verstärkung der primären und zugleich der sekundären Wasch- und Reinigungskraft (Inkrustationsminderung).

22. Ausführungsform nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate Scherbenstruktur mit mikrokristallinen Feststoffbereichen aufweisen.

23. Ausführungsform nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate in ihrem Modulwert zu wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 30 Gew.-%, vom Modul 2 abweichen.

24. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate Restwassergehalte des Bereichs von etwa 6 bis 13 Gew.-% aufweisen, wobei bevorzugte Modulwerte im Bereich von wenigstens 1,5, insbesondere wenigstens 1,9 bis 3,3 und vorzugsweise bis 3,0 liegen.

25. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die röntgenamorphen Natriumsilikate durch Auftrocknen wäßriger Natriumsilikatlösungen und/oder durch Tempern vorgebildeter aber wasserreicherer Trockenprodukte unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Energieeintrag zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden sind.

Silicate-based builders and their use in detergents and multicomponent mixtures for use in this field

The teaching according to the invention relates to useful materials and mixtures of useful materials from the field of detergents. More particularly, the teaching according to the invention is concerned with, but not
5 confined to, the field of laundry detergents.

Detergents of the type in question, more particularly corresponding solid concentrates, contain so-called builders or builder systems together with washing-active surfactants as principal components in addition to other
10 typical auxiliaries and additives. In detergents, builders or builder systems perform a number of functions which have changed considerably with the constant changes in the composition, formulation and production of detergents over recent years and decades. Modern detergents
15 now contain around 20 to 50% by weight of builders. Accordingly, builders are among the most important substances for the production of detergents.

In view of this diversity and evolution of detergent systems, builders have to perform many functions which
20 have never been completely or quantitatively defined. However, the main requirements are well documented and include, above all, softening water, enhancing detergency, inhibiting redeposition and dispersing soil. Builders are intended to contribute towards the alkalinity required for the washing process, to show a high
25 absorption capacity for surfactants, to improve the effectiveness of surfactants, to make positive contributions to the properties of solid products, for example in powder form, and hence to have a structure-building
30 effect or even to ease dust emission problems. These various requirements cannot normally be satisfied by a single builder component on its own, so that a system of

builders and co-builders is generally used.

For ecological reasons arising out of the eutrophication of waters or the remobilization of heavy metals, phosphorus- and/or nitrogen-containing builders or builder systems as detergent components have been the target of considerable criticism with the result that, today, the three-dimensionally crosslinked, water-insoluble sodium aluminosilicate, zeolite NaA, is now being widely used, particularly in laundry detergent formulations. Unfortunately, so-called co-builders have to be used on a wide scale with zeolite NaA, particularly in laundry detergents, above all to counteract unwanted incrustations. Polymeric polycarboxylates, more particularly copolymers based on acrylic acid and maleic acid, in conjunction with soda are now widely used for this purpose together with zeolite NaA. Complexing agents are also frequently used.

Recently, pure silicate-based systems, such as the crystalline layer-form disilicates - so-called SKS types (commercial products of Hoechst AG, Federal Republic of Germany) - or combinations of such components with soda have also been described for use as builders or co-builders, cf. for example EP-A-0 205 070, EP-A-0 320 770, EP-A-0 425 428, EP-A-0 502 325 and EP-A-0 548 599, which all describe the production of crystalline layer-form sodium silicates. In addition, EP-A-0 488 868 and EP-A-0 561 656 describe combinations of silicates and soluble inorganic salts, such as sodium carbonate, sodium sulfate, sodium borate or perborate, and other compounds of this type as builders.

Neither zeolite A nor the crystalline layer silicates satisfy all performance requirements. In the case of zeolite A, certain performance-related disadvantages are attributable to its insolubility which, on account of technical changes to washing machines with increasing-

ly smaller liquor volumes, can lead to problems concerned with dispersion and washing out. Its magnesium binding capacity is also relatively poor.

By contrast, crystalline disilicates are only capable of taking up nonionic surfactants in small quantities. In addition, crystalline disilicates are vulnerable to heat damage which can give rise to disadvantages in regard to the spray-drying processes used for the manufacture of washing powders. Moreover, the production of defined disilicate phases is comparatively complicated.

At the time zeolite NaA was being developed as a builder, it was proposed to use selected water-soluble amorphous sodium silicate compounds as builders in detergents, cf. for example US-PSS 3,912,649, 3,956, 467, 3,838,193 and 3,879,527, which describe amorphous sodium silicate compounds as builders which are produced by spray drying of aqueous waterglass solutions, subsequent grinding and then compaction and spheronizing with additional removal of water from the ground material, cf. for example Fig. 3 of US 3,912,649. The water content of the products used is in the range from about 18 to 20% by weight for apparent densities well in excess of 500 g/l.

EP-A-0 444 415 proposes detergents containing 5 to 50% by weight of at least one surfactant, 0.5 to 60% by weight of a builder and typical detergent ingredients, characterized in that an amorphous low-water sodium disodium disilicate with a water content of 0.3 to 6% by weight is used as the builder. In a preferred embodiment, the amorphous sodium disilicate is said to contain 0.5 to 2% by weight of water. These substantially water-free amorphous disilicates are produced by a multistage process which initially comprises producing a powder-form amorphous sodium silicate with a water content of 15 to 23% by weight. This material is treated with waste gas

in countercurrent in a rotary kiln at temperatures of 250 to 500°C. The amorphous sodium disilicate issuing from the rotary kiln is size-reduced by a mechanical crusher to particle sizes of 0.1 to 12 mm and subsequently ground
5 in a mill to particle sizes of 2 to 400 μm .

By contrast, the teaching of EP-A-0 542 131 seeks to produce a dried sodium silicate containing water of crystallization - suitable for use as a builder component - with a free water content of 5 to 12% by weight in
10 a single process step by treatment of a 40 to 60% by weight aqueous solution of the sodium silicate with hot air in a turbodryer equipped with impact tools. The drying product passes through a pseudoplastic state which is used to produce a product in granular form. The
15 granules are dried under working conditions which rule out the possibility of embrittlement of the outer shell of the granules and, hence, disintegration of the structure of the granules. It is possible in this way - avoiding the so-called "popcorn effect" - to produce
20 water-soluble sodium silicates with specific gravities of 0.5 to 1.2 which are distinguished by complete solubility in water at ambient temperature.

The problem addressed by the present invention was to provide a multifunctional builder based on sodium
25 silicate which would be distinguished by a hitherto undescribed combination of properties and associated practical advantages.

Subject of the Invention

30 In a first embodiment, therefore, the present invention relates to sodium silicates with a modulus (molar ratio of SiO_2 to Na_2O) of 1.3 to 4 in the form of an absorbent, fine-particle solid in shard-like form with the ability to reduce incrustation when used as a builder
35 component in detergents. The sodium silicates according

to the invention are distinguished in particular by the fact that they are in the form of an X-ray amorphous overdried material - hereinafter also referred to as a "primary drying product" - with water contents below 15% by weight and apparent densities of the non-compacted solid granules of 500 g/l or lower which has been produced by drying of a water-containing sodium silicate preparation using a hot gas phase as the drying medium and/or by heating of a spray-dried sodium silicate with water contents of at least 15% by weight at temperatures of 120 to 450°C, accompanied or followed by the application of forces to produce the shard structure. Crucial importance attaches to the shard structure. In the context of the invention, shards are understood to be trough-like half shells with a broken edge which preferably vary from 10 to 200 μm in particle size, particle sizes of 20 to 120 μm being preferred and particle sizes of 50 to 100 μm being particularly preferred. The shells preferably have a wall thickness of 1 to 5 μm . Size-reduced egg shells may be used as a macroscopic comparison structure.

In another embodiment, the invention relates to solid detergents with apparent densities of at least about 700 g/l which contain surfactants in admixture with detergency-boosting builder components together with other auxiliaries and/or useful materials and free-flowing, pourable mixtures of useful materials for use in the field mentioned above, containing one or more builder component(s) which are at least partly based on water-soluble sodium silicates with a modulus of 1.3 to 4 in admixture with other useful materials and/or auxiliaries from the field in question. These multicomponent mixtures are distinguished by the fact that they contain water-soluble X-ray amorphous sodium silicates, which have been produced by drying of water-containing sodium

established by the above-mentioned shard structure of the overdried X-ray amorphous sodium silicate.

Particulars of the Teaching According to the Invention

5 The determining element linking the various embodiments of the teaching according to the invention is the builder component based on sodium silicate. The primary object of the invention in this regard was to provide a solid component for detergents which, on the one hand,
10 would be distinguished by its multifunctionality, but which on the other hand would open up new and improved possibilities both in the production of detergents in the forms required today and in the practical application of these detergents. Accordingly, the key parameters of
15 this determining component so far as the teaching according to the invention is concerned are discussed first in the following.

 The sodium silicate builder used in accordance with the invention is a fine-particle solid distinguished by
20 high and rapid solubility in water and by a number of selected and interrelated parameters. It can be produced in different ways from waterglass solutions with the parameters mentioned in the following or even from conventionally produced, i.e. in particular by spray
25 drying, solid free-flowing sodium silicate powders.

 A first important determining element of the builder component according to the invention is its X-ray amorphous structure. Amorphous alkali metal silicates have long been used in detergents, their function essentially
30 being to provide the alkalinity required for the washing process. In commercial detergents, amorphous sodium silicates are used in the form of spray-dried waterglasses with a modulus (SiO_2 to Na_2O ratio by weight) of around 2 to 3.5. These solid powders normally contain
35 around 18 to 20% by weight of water and are distinguished

inter alia by the fact that they have only a very small specific BET surface (DIN 66131) of well below 5 m²/g. Their cumulative volume, as determined by mercury porosimetry measurements (in accordance with DIN 66133), is also very small, normally reaching values of up to 50 mm³/g. The absorption capacity of these spray-dried waterglasses for liquid components, for example nonionic surfactants, is extremely low. Even additions of 5% by weight of the nonionic surfactant cause the solids to lose their powder properties and to stick to one another. Although the fine-particle solid builders now used in accordance with the invention may overlap with the corresponding values of commercial waterglasses in solid form in a number of parameters, they differ fundamentally from these commercial waterglasses in the sum total of their properties.

The builder components according to the invention are X-ray amorphous sodium silicates with a modulus in the range from 1 to 4 typically used in the field in question, more particularly in the range from 1.3 to 3.7. Particular significance attaches to modulus values of at least 1.5 and, more particularly, in the range up to 3.3. Preferred other lower limits for the modulus range are 1.7 and, more particularly, 1.9 while other preferred upper limits to the modulus values are 3.0 and, more particularly, 2.7. Hitherto, particular significance has been attributed to modulus values of around 2 (i.e. to the disilicate compounds) in the practical application of amorphous waterglasses in solid form in detergents. Waterglasses with this modulus value are also suitable for the purposes of the invention. However, important embodiments of the invention are characterized by the use of sodium silicate builders or builder mixtures which deviate at least partly from this modulus value, but otherwise lie within the limits mentioned. In this case,

preferred embodiments are characterized in that at least 5% by weight and, more particularly, at least 10 to 20% by weight of the X-ray amorphous sodium silicate builder deviates from the modulus value of 2.

5 Another important determining element for the builder components defined in accordance with the invention is their water content. According to the invention, the fine-particle sodium silicates are used in overdried form. Products with water contents of less than 15% by
10 weight are particularly suitable, particular significance attaching to water contents in the range from about 1 to 13% by weight and, more especially, to water contents of the order of at least 3% by weight. In one important embodiment, the overdried X-ray amorphous sodium sili-
15 cates with a modulus value in the range mentioned above have water contents above about 6% by weight and, more particularly, in the range up to about 13% by weight or below 15% by weight.

Overdried sodium silicates of this type are distin-
20 guished by extremely low apparent densities for a primary drying product. Accordingly, sodium silicate builders of the described type with apparent densities of 500 g/l or lower and, more particularly, of at most about 400 g/l are preferred for the purposes of the invention. Ap-
25 parent densities of the primary drying product below the last-mentioned figure can be particularly preferred, a range of 100 to 350 g/l being particularly suitable for the apparent density.

A primary drying product of this type based on
30 sodium silicate can be produced by a number of processes which will be discussed in detail hereinafter. Irrespective of the particular process used for their production, these preferred forms of the fine-particle sodium silicate according to the invention are distinguished by
35 high BET surfaces (DIN 66131) and by high cumulative

volume values (DIN 66133). The BET surface of particularly useful builders according to the invention is at least about 5 m²/g, particular significance attaching to lower limits to the BET surface of from at least about 7.5 m²/g and, more particularly, from at least about 10 m²/g to - for example - around 20 m²/g. The cumulative volume of these builders in the form of the primary drying product is generally at least 100 mm³/g, corresponding values of at least 150 mm³/g and, more particularly, of at least 200 mm³/g being particularly preferred.

The last-mentioned parameters of low apparent densities and high BET surfaces and cumulative volumes are related to the structure of the solid material. Materials of the type in question are generally an overdried and hence embrittled waterglass which has been broken up by suitable process measures to form a shard-like material. The development of this shard structure leads to the important physical properties referred to herein. The preliminary embrittlement by overdrying obviously has an important influence on the performance properties of the builder components according to the invention in the detergent as a whole. In addition to the improvement in primary washing power, the increased inhibition of incrustation and, hence, the improvement in the so-called secondary washing power of laundry detergents, for example, are particularly noticeable in this regard.

The solubility and dissolving rate of the builder components according to the invention in water are basically good. However, the following special feature has been observed: silicate dissolves after the alkali. This is an important difference in relation to existing commercial products and may well be responsible for the improvement in secondary washing power. The primary drying product preferably has a dissolving rate of at

most about 1 minute under standard conditions (95% by weight/40°C).

The absorption capacity of the primary drying product as defined in accordance with the invention for liquid components is surprisingly high. The shard structure in the three-dimensional form of the primary drying product presumably plays an important part in this regard, too. For example, at least 40% by weight or 50% by weight, based on the weight of the alkali metal silicate builder, of liquid components, such as corresponding nonionic surfactants, can be applied in suitable mixing units. In important embodiments of the builder components according to the invention, the liquid components can be absorbed in equal quantities. It is even possible to introduce and bind at least twice the quantity by weight of liquid component, based on the weight of the sodium silicate builder defined in accordance with the invention.

The sodium silicates overdried in the sense of the teaching according to the invention may be produced both from water-containing, free-flowing sodium silicate preparations and from already existing dry forms of the sodium silicate, more particularly from a spray-dried sodium silicate. It is crucial that the water be sufficiently removed from the material to be dried into the range of the overdried sodium silicate as defined by the figures mentioned above. The sufficient reduction in the water content required in accordance with the invention can be achieved in particular by treating the fine-particle material at temperatures sufficiently above 100°C. Temperatures of up to at most 500°C and preferably in the range from 120 to 450°C are particularly suitable. Embrittled layers of the sodium silicate are initially formed - for example correspondingly embrittled hollow beads of a spray-dried product - and break up on

exposure even to moderate shear or impact forces to form the required hollow bead shard structure. In one important embodiment, the invention thus provides sodium silicates with the parameters mentioned above which have
5 been produced by drying of a water-containing sodium silicate preparation using a hot gas phase as the drying medium, for example by spray drying and subsequent heating, and/or by heating of a spray-dried sodium silicate with water contents of at least 15% by weight at
10 temperatures of up to 500°C and preferably in the range from 120 to 450°C, accompanied or followed if necessary by the application of forces to develop the shard structure. The drying of the water-containing material to form the overdried material required for the purposes of
15 the invention and its destruction to form the shard structure can be carried out in a single process step, i.e. in machines which are capable of additionally introducing mechanical energy into the material to be dried, or even separately from one another.

20 One example of the production of the solid builders according to the invention in a single step lies in the use of turbodryers which, in particular, may be equipped with impact tools of the type described, for example, in EP-A-0 542 131 cited at the beginning. In contrast to
25 the teaching of this document, however, a turbodryer of the type in question is now operated in accordance with the invention under conditions which do not keep the granular structure intact, but instead lead to the controlled production and breaking up of inflated particles.
30 However, even the combination of the spray drying of liquid waterglass solutions to form a free-flowing solid and subsequent heating at temperatures of, for example, 200 to 450°C leads to the increase in the surface of the solid material required in accordance with the present
35 invention. Under the effect of the energy additionally

introduced, for example, in mixing, grinding or kneading units, the overdried material then breaks up as required to create the large specific surface required for liquid components.

5 It is characteristic of the X-ray amorphous primary drying products as defined in accordance with the invention that microcrystalline components can be detected by electron diffraction. In the context of the present invention, microcrystallinity means that, although short-
10 range orders of the individual structural elements are present, overlapping long-range orders are missing, so that no reflexes appear in the X-ray diffraction spectrum, enabling the silicates to be characterized as X-ray amorphous.

15 As mentioned at the beginning, there are further embodiments of the invention in which the overdried sodium silicate builders defined in the foregoing in regard to their properties are used as a constituent of, in particular, solid detergents or as a constituent of
20 compounds for the production of detergents. In these embodiments, the teaching according to the invention encompasses virtually any combination of materials in which the multifunctional combination of parameters is to be at least partly utilized.

25 So far as the development and making up of solid detergents or detergent compounds is concerned, the builder components defined in accordance with the invention can be particularly important mixture components when mixture components liquid at room temperature and/or
30 at the processing temperature are to be incorporated in considerable quantities in the mixture of active substances. The high BET surfaces and the available cumulative volume of the builders according to the invention provide for the effective adsorption of liquid components without
35 any loss of the powder properties of the solids. This

applies in particular even to elevated temperature ranges encountered in the production of the preparations solid at room temperature in which mixture components which are basically solid at room temperature are liquefied, for example through melting.

However, not only is this ability to bind and hence - so to speak - solidify large quantities of liquid advantageous in terms of practical application, another advantage is afforded in regard to the introduction of the mixture into the water-containing liquor, namely: the thorough permeation of a component dissolving in water, for example, with delay by the readily water-soluble inorganic builder in shard form as defined in accordance with the invention leads to an immediate dispersion aid during the dissolution of the heavy water-soluble material absorbed. This affords important process-related and performance-related advantages, for example in the production and making-up of detergents in the highly compacted form now required and demanded by the consumer and by the market. The highly compacted detergent extrudates now available are mentioned purely by way of example in this regard.

Particular significance is attributed to the structure-imparting builders according to the invention in shard form for binding and absorbing liquid components from the production of detergents. Examples of such components include nonionic surfactant compounds which are liquid at room temperature or moderately elevated temperatures, water-containing anionic surfactant pastes or preparations and also melts or plasticized, highly concentrated anionic surfactants, foam inhibitors, such as silicones and/or paraffins, and also fabric softener formulations for use in domestic and institutional detergents. Not only does the thorough mixing of the liquid components with the inorganic component of large

specific surface and the possibility of maintaining this mixed state throughout the production of the detergents ensure the required solidification of the mixture of useful materials, the function of the particular useful-

5 material component is also safeguarded during incorporation in the aqueous wash liquor by the highly water-soluble builder component with its large specific surface. The builder components used in accordance with the invention all have high calcium and magnesium binding

10 capacities, generally of at least 4 mval/g product (expressed as the water-free substance). The ability even of active substances sensitive to water hardness to function on initial contact with surrounding aqueous phase in the wash liquor is thus optimized and guaranteed.

15 It can immediately be seen that important starting aids are thus provided for the following steps of the washing process. However, this also explains a crucial aspect in which the teaching according to the invention differs from the prior art: the particulate form of the

20 builder components based on sodium silicate described and used in accordance with the invention is characterized inter alia by the large accessible surface associated with the shard form. So far as the reaction by which the detergent mixture dissolves in the wash liquid and the

25 primary reactions involved in the interaction between the aqueous liquor and the mixture of useful materials are concerned, this leads to important advantages over comparable mixtures in which the builder components are present or used in the form of small, largely rounded

30 particles with - overall - a significantly reduced surface.

In the field with which the invention is concerned, i.e. mixtures of the X-ray amorphous builders based on sodium silicate according to the invention with other

35 useful materials and/or auxiliaries from the field of

detergents, the quantity ratios of builder to useful material and/or auxiliaries (mixtures) present in the particular mixture are determined by the application envisaged taking general specialist knowledge into consideration. Individual characteristic cases are mentioned purely by way of example in the following:

In final detergent formulations, the builder content is normally in the range from about 15 to 60% by weight, based on the total weight of the detergent. In this case, alkali metal silicate builders formulated in accordance with the invention may make up the entire builder component. However, builder components formulated in accordance with the invention may also be used solely as part of a mixture containing other mixture components with builder properties known per se. A deciding factor in this regard is inter alia the desired function to be performed by the builder components defined in accordance with the invention in the detergent as a whole. If primarily liquid active-substance components, which are added in particular in comparatively small quantities (for example foam inhibitors), are to be introduced in solidified form into the mixture as a whole, the content of alkali metal silicate builders according to the invention in detergents such as these may be comparatively small. In this case, use is primarily made of the high absorption capacity of the material defined in accordance with the invention for liquid phases. The circumstances are totally different when the builders defined in accordance with the invention perform the predominant or even the sole builder function in the detergent for the particular practical application envisaged. In this case, comparatively large parts of the multicomponent mixture will be formed by the sodium silicates defined in accordance with the invention.

The mixing of the builder components according to

the invention with liquid or molten useful materials and/or auxiliaries offsets the disadvantage found in modern detergent technology for the overdried sodium aluminium silicates present in shard form which is expressed in their low apparent density. Through the absorption of the useful materials and/or auxiliaries in liquid form, the apparent density of the combined material can be freely varied within very wide limits. Thus, the builder components can even be used in modern detergents with apparent densities of at least about 700 g/l.

Although the mixing of the builder components defined in accordance with the invention with liquid useful materials and/or auxiliaries at least in a first processing stage can be a preferred measure, particularly in the interests of adequate compaction of the material, the teaching according to the invention is by no means limited to this form of mixing. Direct mixing with solids also affords important advantages which can lie in particular in the use of the multicomponent mixtures as detergents. The ability of the described builder components to reduce incrustations and hence to improve the secondary washing power of, in particular, laundry detergents is especially important in this regard. By choosing the modulus - in accordance with the remaining composition of the multicomponent mixture and the application envisaged - the effect of the builder components can be optimized in known manner. In addition, the invention proposes using mixtures of different builder components as defined in accordance with the invention which differ in particular in their respective modulus values. The overall effect can be further optimized in this way.

Mixture components which may be used in the multicomponent mixtures according to the invention are listed in the following without any claim to completeness.

Basically, the entire range of useful materials and auxiliaries from the field of detergents is available for this purpose, including anionic, nonionic, cationic, amphoteric and/or zwitterionic surfactants and other
5 inorganic and/or organic builders, bleaching agents and bleach activators, enzymes and enzyme stabilizers, foam inhibitors, optical brighteners, inorganic alkaline salts and/or salts reacting neutrally in water, for example sulfates or chlorides, and dyes and fragrances.

10 Preferred surfactants of the sulfonate type are the known C₉₋₁₃ alkyl benzene sulfonates, olefin sulfonates and alkane sulfonates. Esters of α -sulfofatty acids and the disalts of α -sulfofatty acids are also suitable. Other suitable anionic surfactants are sulfonated fatty acid
15 glycerol esters in the form of monoesters, diesters and triesters and mixtures thereof which are obtained in the esterification of a monoglycerol with 1 to 3 moles of fatty acid or in the transesterification of triglycerides with 0.3 to 2 moles of glycerol.

20 Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, more particularly fatty alcohols, for example coconut oil fatty alcohol, tallow fatty alcohol, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or
25 stearyl alcohol, or the C₁₀₋₂₀ oxo alcohols and those of secondary alcohols with the same chain length. Sulfuric acid monoesters of alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C₉₋₁₁ alcohols containing on average 2 or 3.5 moles of ethylene oxide
30 are also suitable.

Preferred anionic surfactant mixtures contain combinations of alk(en)yl sulfates, more particularly mixtures of saturated and unsaturated fatty alcohol sulfates, and alkyl benzene sulfonates, sulfonated fatty
35 acid glycerol esters and/or α -sulfofatty acid esters

and/or alkyl sulfosuccinates. Mixtures containing alk(en)yl sulfates and alkyl benzene sulfonates and optionally α -sulfofatty acid methyl esters and/or sulfonated fatty acid glycerol esters as anionic surfactants are particularly preferred.

Other suitable anionic surfactants are, in particular, soaps, preferably in quantities below 5% by weight. Suitable soaps are saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid or stearic acid, and soap mixtures derived in particular from natural fatty acids, for example coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids. Unsaturated fatty acid soaps derived, for example, from oleic acid may also be present, although they should not make up more than 50% by weight of the soaps.

The anionic surfactants and soaps may be present in the form of their sodium, potassium or ammonium salts and as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The anionic surfactants are preferably present in the form of their sodium or potassium salts, more particularly in the form of their sodium salts. The anionic surfactant content of the detergents is generally between 5 and 40% by weight.

Preferred nonionic surfactants are alkoxyated, advantageously ethoxyated, alcohols, more particularly primary alcohols, preferably containing 8 to 18 carbon atoms and, on average, 1 to 12 moles of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol, in which the alcohol radical may be linear or preferably 2-methyl-branched or may contain linear and methyl-branched radicals in admixture in the form in which they are typically present in oxo alcohol radicals. However, alcohol ethoxylates with linear residues of alcohols of natural origin containing 12 to 18 carbon atoms, for example from coconut oil, palm kernel oil, tallow fatty or oleyl alcohol, and on average

2 to 8 EO per mole of alcohol are particularly preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C_{12-14} alcohols containing 3 EO or 4 EO, C_{9-11} alcohol containing 7 EO, C_{13-15} alcohols containing 3 EO, 5 EO, 7 EO or 8 EO, 5 C_{12-18} alcohols containing 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures thereof, such as mixtures of C_{12-14} alcohol containing 3 EO and C_{12-18} alcohol containing 5 EO. The degrees of ethoxylation mentioned are statistical mean values which can be a whole number or a broken number for a particular product. Preferred alcohol ethoxylates have a narrow-range homolog distribution (narrow range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, fatty alcohols containing more than 12 EO may also be used. Examples of such fatty alcohols are tallow fatty alcohol containing 15 14 EO, 25 EO, 30 EO or 40 EO.

Another class of preferred nonionic surfactants, which may be used either as sole nonionic surfactant or in combination with other nonionic surfactants, are alkoxyated, preferably ethoxylated or ethoxylated and propoxylated fatty acid alkyl esters, preferably containing 1 to 4 carbon atoms in the alkyl chain, more particularly the fatty acid methyl esters which are described, for example, in Japanese patent application JP 58/217598 or which are preferably produced by the process 25 described in International patent application WO-A-90/13533.

Other suitable nonionic surfactants are alkyl glycosides corresponding to the general formula $RO(G)_x$, in which R is a primary linear or methyl-branched, more particularly 2-methyl-branched, aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms and G is a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms, preferably glucose. The degree of oligomerization x, which indicates the distribution of monoglycosides and 35 oligoglycosides, is a number of 1 to 10 and preferably

Suitable polymeric polycarboxylates are, for example, the sodium salts of polyacrylic acid or polymethacrylic acid, for example those with a relative molecular weight of 800 to 150,000 (based on acid). Suitable
5 copolymeric polycarboxylates are, in particular, those of acrylic acid with methacrylic acid and of acrylic acid or methacrylic acid with maleic acid.

Acrylic acid/maleic acid copolymers containing 50 to 90% by weight of acrylic acid and 50 to 10% by weight of
10 maleic acid have proved to be particularly suitable. Their relative molecular weight, based on free acids, is generally in the range from 5,000 to 200,000, preferably in the range from 10,000 to 120,000 and more preferably in the range from 50,000 to 100,000. Biodegradable
15 terpolymers, for example those containing salts of acrylic acid and maleic acid and also vinyl alcohol or vinyl alcohol derivatives (DE-A 43 00 772) as monomers or those containing salts of acrylic acid and 2-alkyl allyl sulfonic acid and also sugar derivatives (DE-C 42
20 21 381) as monomers, are also particularly preferred.

Other suitable builder systems are oxidation products of carboxyfunctional polyglucosans and/or water-soluble salts thereof which are described, for example, in International patent application WO-A-93/08251 or of
25 which the production is described, for example, in International patent application WO-A-93/16110 or in earlier German patent application P 43 30 393.0.

The detergents may also contain components which have a positive effect on the removability of oils and
30 fats from fabrics by washing. This effect becomes particularly clear when a fabric, which has already been repeatedly washed with a detergent according to the invention containing this oil- and fat-dissolving component, is soiled. Preferred oil- and fat-dissolving
35 components are, for example, nonionic cellulose ethers,

such as methyl hydroxypropyl cellulose containing 15 to 30% by weight of methoxyl groups and 1 to 15% by weight of hydroxypropyl groups, based on the nonionic cellulose ether, and the polymers of phthalic acid and/or terephthalic or derivatives thereof known from the prior art, more particularly polymers of ethylene terephthalates and/or polyethylene glycol terephthalates.

In addition to the silicates, the detergents may also contain other water-soluble inorganic salts, such as bicarbonates and carbonates, preferably in the form of their alkali metal salts. The sodium carbonate content of the detergents may be, for example, up to about 20% by weight and is preferably between 5 and 15% by weight. In cases where the detergents contain more than 20% by weight of the silicates according to the invention, their sodium carbonate content is in particular up to about 10% by weight. According to the teaching of earlier German patent application P 43 19 578.4, alkali metal carbonates can also be replaced by sulfur-free amino acids containing 2 to 11 carbon atoms and, optionally, another carboxyl and/or amino group and/or salts thereof. According to the present invention, the alkali metal carbonates are preferably partly or completely replaced by glycine or glycinate.

Among the compounds yielding H_2O_2 in water which serve as bleaching agents, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly important. Other useful bleaching agents are, for example, sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhydrates and also H_2O_2 -yielding peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid or diperdodecanedioic acid. The content of bleaching agents in the detergents is preferably from 5 to 25% by weight and more preferably from 10 to 20% by weight, perborate monohydrate advantageously being used.

To obtain an improved bleaching effect where washing is carried at temperatures of 60°C or lower, bleach activators may be incorporated in the detergents. Examples of bleach activators are N-acyl or O-acyl compounds which form organic peracids with H₂O₂, preferably N,N'-tetraacylated diamines, p-(alkanoyloxy)-benzene sulfonates, and also carboxylic anhydrides and esters of polyols, such as glucose pentaacetate. Other known bleach activators are acetylated mixtures of sorbitol and mannitol of the type described, for example, in European patent application EP-A-0 525 239. The content of bleach activators in the detergents containing bleaching agents is in the usual range, preferably from 1 to 10% by weight and more preferably from 3 to 8% by weight. Particularly preferred bleach activators are N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED), 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT) and acetylated sorbitol/mannitol mixtures (SORMAN).

It can be of advantage to add typical foam inhibitors to the detergents where they are used in washing machines. Suitable foam inhibitors are, for example, soaps of natural or synthetic origin with a high percentage content of C₁₈₋₂₄ fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are, for example, organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica and also paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-stearyl ethylenediamide. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones, paraffins or waxes, may also be used with advantage. The foam inhibitors, more particularly silicone- or paraffin-containing foam inhibitors, are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible support. Mixtures of paraffins and bis-stearyl ethylenediamides are particularly preferred.

Suitable enzymes are those from the class of proteases, lipases, amylases, cellulases and mixtures thereof. Enzymes obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus*, are particularly suitable. Proteases of the subtilisin type, more particularly proteases obtained from *Bacillus lentus*, are preferably used. Enzyme mixtures, for example of protease and amylase or protease and lipase or protease and cellulase or of cellulase and lipase or of protease, amylase and lipase or protease, lipase and cellulase, but especially cellulase-containing mixtures, are of particular interest. Peroxidases or oxidases have also proved to be suitable in some cases. The enzymes may be fixed to supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature decomposition. The percentage content of enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules may be, for example, from about 0.1 to 5% by weight and is preferably from 0.1 to about 2% by weight.

Suitable stabilizers, more particularly for per compounds and enzymes, are the salts of polyphosphonic acids, more particularly 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP), diethylenetriamine pentamethylene phosphonic acid (DETPMP) or ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid (EDTMP).

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the fibers suspended in the liquor and thus to prevent discoloration. Suitable redeposition inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble

starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches, etc. may also be used. Polyvinyl pyrrolidone is also suitable. However, cellulose ethers, such as
5 carboxymethyl cellulose (Na salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, and also polyvinyl pyrrolidone are preferably used, for
10 example in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the detergent.

The detergents may contain derivatives of diamino-stilbene disulfonic acid and alkali metal salts thereof as optical brighteners. Suitable optical brighteners
15 are, for example, salts of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar structure which contain a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group instead of the mor-
20 pholino group. Brighteners of the substituted diphenylstyryl type, for example alkali metal salts of 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphenyl or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the
25 brighteners mentioned above may also be used.

The present invention also relates to granular silicate compounds which, in addition to the X-ray amorphous shard silicates according to the invention, contain at least one other solid component which is
30 normally a detergent ingredient.

In one preferred embodiment, the compounds contain X-ray amorphous shard silicates and zeolite in a ratio by weight of preferably 3:1 to 1:3, based on the water-containing substances, and more preferably in a ratio by
35 weight of 2:1 to 1:2. Other possible ingredients of

these zeolite/X-ray amorphous silicate compounds are advantageously sodium carbonate, preferably in a quantity of up to 5% by weight, based on the compound, and also bicarbonates, sulfates, bisulfates and optical brighteners. In another preferred embodiment, the zeolite/X-ray amorphous silicate compounds also contain co-builders, such as citrate, aspartic acid or aspartate, phosphates, polymeric polycarboxylates, polyaspartic acid and/or oxidized starches. Their content is preferably no more than 20% by weight, based on the compound. In another embodiment, the zeolite/X-ray amorphous silicate compounds may also contain anionic surfactants, above all alkyl benzene sulfonates and/or alkyl sulfates, again in quantities of at most 20% by weight and preferably in quantities of at most 15% by weight. It is important in this regard to bear in mind that the content of zeolite and X-ray amorphous shard silicates in the compounds is preferably at least 50% by weight to 100% by weight and more preferably 60% by weight to 100% by weight. The content of the compounds in the final detergent is preferably from 0.5 to 10% by weight and more preferably from 1 to 8% by weight, for example from 2 to 5% by weight.

In another preferred embodiment, the compounds contain X-ray amorphous shard silicates and - compulsorily - co-builders, preferably citric acid/citrate, aspartic acid/aspartate, polymeric polycarboxylates, polyaspartic acid, phosphonates and/or oxidized starches. In this case, the ratio by weight of X-ray amorphous silicates to co-builder is preferably above 1. Like those mentioned above, these compounds may also contain (bi)carbonates, (bi)sulfates and/or optical brighteners, the content of these ingredients again advantageously being limited to at most 5% by weight. The above-mentioned anionic surfactants may also be present in the quantities men-

tioned. The final detergent contains the co-builder/X-ray amorphous silicate compounds in such quantities that the detergent contains a total of 10 to 15% by weight of silicates and 10 to 15% by weight of zeolite and, preferably, 5 to 10% by weight of citrates, 5% by weight of polymeric polycarboxylates and around 1% by weight of phosphonate. By contrast, detergents containing less than 5% by weight of zeolite contain such quantities of co-builder/X-ray amorphous silicate compounds that they contain a total of 20 to 30% by weight of silicate and preferably 5 to 10% by weight of citric acid/citrate, 0 to 10% by weight and more particularly 5 to 10% by weight of polymeric polycarboxylates or polyaspartic acid or oxidized starch and about 1% by weight of phosphonate.

In another embodiment of the invention, the compounds contain X-ray shard-form silicates and - compulsorily - surfactants, preferably anionic and nonionic surfactants. The compounds may contain as further ingredients (bi)carbonate, (bi)sulfate, optical brighteners, preferably again in maximum quantities of 5% by weight, based on the compound, and the co-builders mentioned above. The content of surfactant/X-ray amorphous silicate compounds in the detergents is again such that 10 to 15% by weight of silicates are present in zeolite-containing detergents with a zeolite content of 10 to 15% by weight. In formulations containing less than 5% by weight of zeolite, the surfactant/X-ray amorphous silicate compounds are present in such quantities that the detergents contain a total of 20 to 30% by weight of silicate.

In another preferred embodiment, the compounds contain X-ray amorphous shard-form silicates and peroxy bleaching agents. Suitable bleaching agents are, in particular, perborate or optionally stabilized percarbonate. Other ingredients of these compounds may be the

above-mentioned surfactants, co-builders and inorganic salts. The content of bleaching agent/X-ray amorphous silicate compounds in the final detergent is preferably such that the detergent contains a total of 15 to 30% by weight of silicate and 15 to 25% by weight of peroxy bleaching agents.

In another embodiment, the compounds contain X-ray amorphous shard-form silicates and foam inhibitors, preferably paraffins, silicones or mixtures thereof. The content of foam inhibitors in these compounds may be up to 10% by weight and is preferably up to 5% by weight. The foam inhibitor/X-ray amorphous silicate compounds may contain the above-mentioned co-builders, surfactants, inorganic salts and/or optical brighteners mentioned above.

In the same way as the pure silicates, all the compounds mentioned are capable of absorbing liquid auxiliaries and useful materials and may be impregnated therewith.

There are several possible methods for the production of the compounds according to the invention. In one variant, not only the silicates, but mixtures of the silicates with the other ingredients of the compounds are treated as described during the drying of a water-containing sodium silicate preparation using a hot gas phase as the drying medium and/or during the heating of a spray-dried sodium silicate containing at least 15% by weight of water, although only mixtures which still guarantee the formation of the shard structure can be processed. Another possible method of producing compounds containing X-ray amorphous shard silicates comprises initially preparing the X-ray amorphous shard silicates according to the invention as described and then compounding them in known manner with the other ingredients of the compounds. The compounding step may

be carried out by granulation, extrusion or roller compaction. In another preparation step, the compounds may then be treated with liquid and also with solid components and then mixed, granulated or extruded as a multi-material component with other detergent ingredients to form the final detergent.

The apparent density of the preferred granular detergents containing the silicate or silicate compounds according to the invention is generally in the range from 300 to 1200 g/l and preferably in the range from 500 to 1100 g/l. Detergents with apparent densities of at least 700 g/l are most particularly preferred. They may be produced by any of the known methods, such as mixing, spray drying, granulation and extrusion, the X-ray amorphous overdried silicates according to the invention and preferably the silicates charged with liquid useful materials from the field of detergents, more particularly nonionic surfactants, advantageously being added to and mixed with the other components of the detergent. Processes in which several individual components, for example spray-dried components and granulated and/or extruded components, are mixed with one another are particularly suitable. It is preferred, particularly in granulation and extrusion processes, to use the anionic surfactants optionally present in the form of a spray-dried, granulated or extruded compound either as a mixing component to be incorporated in the processes mentioned or as an additive to other granules. It is also possible and - depending on the formulation - can also be of advantage subsequently to add other individual constituents of the detergent, for example carbonates, citrate or citric acid or other polycarboxylates or polycarboxylic acids, polymeric polycarboxylates, zeolite and/or layer silicates, for example layer-form crystalline disilicates, to spray-dried, granulated and/or extruded components.

Examples**Example 1:**

Production of X-ray amorphous overdried silicates

5 In a turbodryer/granulator (manufacturer: Vomm, Italy), a 55% by weight aqueous waterglass solution ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1:2.0) was dried at a temperature of the heating gas (air) of 250°C and over a residence time of 60 seconds to form an X-ray amorphous shard silicate with
10 a water content of 7.6% by weight. A similar result was obtained when the waterglass solution spent only 20 seconds in the turbodryer/granulator in a first drying step and the partly dried material was exposed to another two drying steps each lasting 20 seconds in the turbo-
15 dryer/granulator.

 The calcium binding capacity of this X-ray amorphous overdried silicate was determined potentiometrically with an Orion calcium-sensitive electrode. To this end, 1 liter of water with a hardness of 30°d (corresponding to
20 30 mg CaO/l) was introduced into a glass vessel thermostatically controlled to 25°C and was then adjusted to pH 11.5 with sodium hydroxide and to a 0.08 molar potassium chloride solution with potassium chloride to simulate an electrolyte content typical of a detergent. Quantities
25 of 1 g of the substance to be tested were dissolved in 5 ml of ethanol and added with stirring to the potassium chloride solution. The reduction in calcium hardness was determined by computer as a function of time (residual hardness).

30 The calcium binding capacity of the X-ray amorphous overdried silicate showed a residual hardness of 3°d after 300 seconds. Surprisingly, however, the residual hardness continued gradually to increase, reaching a value of 7.5°d after 1200 seconds. Although the phenome-
35 non of the continuing increase in residual hardness has

not yet been explained, it is clear that X-ray amorphous overdried silicates according to the invention very quickly bind the hardness salt, calcium.

In a Comparison Example, the calcium binding capacity of a crystalline layer-form disilicate (SKS 6[®], a product of Hoechst AG) was measured. In this case, no anomaly of a reduction in residual water hardness with a subsequent re-increase over the observation period was found. Nevertheless, the residual water hardness in the case of SKS 6[®] was around 27°d after 300 seconds and 24.4°d after 1200 seconds.

In another test, the dissolving rates were determined by measuring the times in which 80% by weight and 95% by weight of 5 g of the silicate dissolved in 500 g of demineralized water in a stirred vessel at 40°C (concentration measurement via conductivity). Dissolving times of 16 seconds (80%) and 25 seconds (95%) were determined. For comparison, the test was repeated with SKS 6[®]. In this case, dissolving times of 52 seconds (80%) and 80 seconds (95%) were determined.

In addition, the specific BET surface of the X-ray amorphous silicate (DIN 66131; sample preparation: 200°C/10⁻⁶ torr) was determined in a further test. A value for the specific surface of 13.4 m²/g was determined.

Example 2:

Inhibition of incrustation

Granular detergents with the following composition (detergent D1 according to the invention and comparison detergent C1) were conventionally mixed together and tested. Detergent D1 according to the invention contains an X-ray amorphous overdried silicate according to Example 1 as the silicate builder while the comparison detergent contained SKS 6[®].

Composition	(In % by weight)
Tallow fatty alcohol sulfate	8.5
C ₁₂₋₁₈ fatty alcohol · 5 EO	16.5
5 Tallow fatty alcohol · 5 EO	1.8
C ₁₂₋₁₈ fatty acid soap sodium salt	0.8
Silicate builder	34.0
Perborate monohydrate	16.0
TAED	6.0
10 Polyethylene glycol (relative molecular weight 400)	2.0
Protease	1.24
Granular foam inhibitor based on silicone oil	0.6
15 Sodium sulfate and water	Balance

The test was carried out under simulated practical conditions in domestic washing machines. To this end, the machines were loaded with 3.0 kg of clean ballast washing and 0.5 kg of test fabrics, part of the test fabrics being impregnated with typical test soils to determine primary washing power and part consisting of white fabric to determine secondary washing power. Strips of standardized cotton fabric (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), knitted fabric (cotton tricot, B), grey cotton cloth (GC) and terry (T) were used as the test fabrics.

Washing conditions: tapwater with a hardness of 23°d (equivalent to 230 mg CaO/l), quantity of detergent used per detergent and machine 80 g, 90°C wash program (including heating phase), liquor ratio (kg washing: liter wash liquor in the main wash cycle) 1:5.7

4x rinsing with tapwater, spin-drying, drying.

5 The primary washing powers of detergents D1 and C1 were comparable.

After 25 wash cycles, the ash content of the fabric samples was quantitatively determined. The detergent D1 according to the invention showed better ash contents than the comparison detergent C1 both on the individual
10 fabrics except for the knitted fabric (B) and also on average over all the fabrics.

Table 1:

15	T	% By Weight Ash				Ø
		GC	B	WFK		
	Initial value	0.55	0.12	0.72	0.28	0.42
	D1	1.92	1.95	1.81	4.48	2.54
	C1	2.18	2.75	1.38	4.58	2.72

20

Example 3:

Charging of X-ray amorphous overdried silicates

In a commercial mixer, 1 kg of the X-ray amorphous overdried silicate of Example 1 was charged for 2 minutes
25 with C₁₂₋₁₈ fatty alcohol · 5 EO and C₁₂₋₁₄ fatty alcohol · 3 EO in a ratio by weight of 80:20. For comparison, this Example was repeated with zeolite powder and SKS 6®. Table 2 shows the quantities of nonionic surfactant which
30 can be absorbed by the particular support without any reduction in the flow properties of the impregnated products.

CLAIMS

1. Sodium silicates with a modulus (molar ratio of SiO_2 to Na_2O) of 1.3 to 4 in the form of an absorbent, fine-particle solid in shard form with the ability to reduce
5 incrustation when used as a builder component in detergents, characterized in that they are in the form of an X-ray amorphous overdried material (primary drying product) with water contents below 15% by weight and apparent densities of the non-compacted solid granules of 500 g/l
10 or lower which has been produced by drying of a water-containing sodium silicate preparation using a hot gas phase as the drying medium and/or by heating of a spray-dried sodium silicate with water contents of at least 15% by weight at temperatures of 120 to 450°C, if necessary
15 accompanied or followed by the application of forces to produce the shard structure.
2. Sodium silicates as claimed in claim 1, characterized in that they have apparent densities as a primary drying product of at most 400 g/l and more particularly
20 in the range from about 100 to 350 g/l.
3. Sodium silicates as claimed in claim 1 or 2, characterized in that they are in the form of a primary drying product with a specific BET surface of at least 5 m^2/g , preferably at least 7.5 m^2/g and more preferably at least
25 10 to 20 m^2/g and a cumulative volume of preferably at least 100 mm^3/g and more preferably of at least 150 mm^3/g .
4. Sodium silicates as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that they have particle sizes of 10 to 200 μm , preferably 20 to 120 μm and more preferably 50 to
30 100 μm for wall thicknesses of 1 to 5 μm .
5. Sodium silicates as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that, as a primary drying product, they contain microcrystalline solids as determined by electron diffraction.
- 35 6. Sodium silicates as claimed in any of claims 1 to 5,

characterized in that they differ in their modulus values by at least 5% by weight and preferably by at least 10 to 20% by weight from the modulus 2.

7. Sodium silicates as claimed in any of claims 1 to 6,
5 characterized in that they are capable of absorbing at least equal quantities by weight of a liquid without losing their free-flow property, sodium silicates of the type mentioned which are capable of absorbing at least twice their weight of liquid phase without forming lumps
10 being preferred.

8. Sodium silicates as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that they have residual water contents as a primary drying product of more than 6% by weight and more particularly from 6 to 13% by weight.

15 9. Sodium silicate as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the overdried sodium silicates have a dissolving rate in water (standard conditions 95% by weight/40°C) of at most 1 minute.

10 10. A process for the production of the sodium silicates claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the overdried sodium silicate is produced by drying liquid aqueous solutions of the sodium silicates with hot gases in a spray-drying process with subsequent heating to around 500°C to overdry and destroy the hollow bead
25 structure or in an apparatus which enables mechanical energy to be additionally introduced into the liquid and/or solid to be dried.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the sodium silicates are obtained as an X-ray
30 amorphous overdried material with apparent densities below 400 g/l by using turbodryers.

12. A compound containing the sodium silicates claimed in any of claims 1 to 9.

13. A compound as claimed in claim 12, characterized in
35 that it contains zeolite, ratios by weight of X-ray

amorphous shard silicates to zeolite of 3:1 to 1:3 being preferred.

14. A compound as claimed in claim 12, characterized in that it contains co-builders, the ratio by weight of X-ray amorphous shard silicates to co-builder being greater than 1.

15. A compound as claimed in claim 12, characterized in that it contains anionic and/or nonionic surfactants.

16. A compound as claimed in claim 12, characterized in that it contains peroxy bleaching agents, preferably perborate or optionally stabilized percarbonate.

17. A compound as claimed in claim 12, characterized in that it contains foam inhibitors, such as paraffins, silicones or mixtures thereof.

18. Solid detergents with apparent densities of at least about 700 g/l which contain surfactants in admixture with detergency-boosting builder components together with other auxiliaries and/or useful materials and free-flowing, pourable mixtures of useful materials for use in the field mentioned above, containing one or more builder component(s) which are at least partly based on water-soluble sodium silicates with a modulus of 1.3 to 4 in admixture with other useful materials and/or auxiliaries from the field in question, characterized in that - in order in particular to promote or enhance the reduction of incrustation - they contain water-soluble X-ray amorphous sodium silicates, which have been produced by drying of water-containing sodium silicate preparations to form an overdried free-flowing solid with residual water contents below 15% by weight and apparent densities of at most 500 g/l and which have a shard-like structure and comprise microcrystalline solid zones, as claimed in any of claims 1 to 9 or compounds produced therefrom as claimed in any of claims 12 to 17 as a mixture component.

19. Detergents as claimed in claim 18, characterized in

that they contain the X-ray amorphous sodium silicate or the compound in admixture with flowable useful materials from the field of detergents, the flowable components present being in particular nonionic surfactants, liquid
5 preparations of anionic surfactants, plasticized highly concentrated anionic surfactants, flowable fabric softener formulations and/or foam inhibitors, more particularly from the class of silicones and/or paraffins.

20. Detergents as claimed in claim 18 or 19, characterized in that they are in the form of particulate
10 useful-material concentrates in which the charge of the sodium silicates makes up at least 50% by weight, preferably at least 100% by weight and more preferably at least 200% by weight, based on the weight of the shard-like
15 support.

21. The use of the X-ray amorphous overdried sodium silicates claimed in any of claims 1 to 9 or 12 to 17, characterized in that sodium silicates with a modulus (molar ratio of SiO_2 to Na_2O) of 1.3 to 3.7 and residual
20 water contents of less than 15% by weight - for lower limits to the residual water content of at least about 1% by weight and preferably at least about 6% by weight - and the following properties of the primary dried product: apparent densities 500 g/l or lower, specific BET
25 surface at least 5 m^2/g and cumulative volume at least 100 mm^3/g , are used as a multifunctional mixture component with a builder effect and a high absorption capacity for flowable auxiliaries and useful materials in mixtures of solid detergents or suitable detergent compounds for
30 forming and enhancing primary and secondary washing power (reduction of incrustation).

22. The use claimed in claim 21, characterized in that the overdried sodium silicates have residual water contents of around 6 to 13% by weight, preferred modulus
35 values being at least 1.5, more particularly at least 1.9 to 3.3 and preferably up to 3.0.

A b s t r a c t

The invention relates to sodium silicates with a modulus (molar ratio of SiO_2 to Na_2O) of 1.3 to 4 in the form of a fine-particle solid in shard-like form or compounds containing these silicates with the ability to reduce incrustation when used as a builder component in detergents. These useful materials are distinguished in particular by the fact that they are in the form of an X-ray amorphous overdried material (primary drying product) with water contents below 15% by weight and apparent densities of the non-compacted solid granules of 500 g/l or lower which has been produced by drying of a water-containing sodium silicate preparation using a hot gas phase as the drying medium and/or by heating of a spray-dried sodium silicate with water contents of at least 15% by weight at temperatures of 120 to 450°C, if necessary accompanied or followed by the application of forces to produce the shard-like structure.

The invention also relates to multicomponent mixtures from the field of solid detergents or multicomponent compounds suitable for this field of application which are characterized by the presence of the sodium silicates defined above.